

## 明 細 書

## クロマン誘導体及びこの化合物を含有する液晶組成物

## 技術分野

本発明はクロマン誘導体及びこれを用いた液晶組成物、さらにこれを用いた液晶表示素子に関する。

本願は、2003年6月30日に出願された特願2003-186941号及び2004年3月12日に出願された特願2004-70573号に対し優先権を主張し、その内容をここに援用する。

## 背景技術

液晶表示素子は、低電圧作動、薄型表示等の優れた特徴から、現在広く用いられている。従来の液晶表示素子、特に中小型のものの表示方式には TN（ねじれネマチック）、STN（超ねじれネマチック）、又は TN をベースにしたアクティブマトリックス（TFT：薄膜トランジスタ）等があり、これらは誘電率異方性値が正の液晶組成物を利用するものである。

しかし、これら表示方式の欠点の一つとして視野角の狭さがあり、近年高まっている液晶パネルへの大型化の要求に伴い、その改善が大きな課題となっている。この解決策として近年、垂直配向方式、IPS（インプレインスイッチング）等の表示方式が新たに実用化されてきた。垂直配向方式は液晶分子の垂直配向を利用して視野角の改善を図った方式であり、誘電異方性値が負の液晶組成物が使用される。又 IPS は、ガラス基板に対して水平方向の横電界を用いて液晶分子をスイッチングさせることで視野角の改善を図った方法であり、誘電異方性値が正又は負の液晶組成物が使用される。このように、視野角改善のために有効な表示方式である垂直配向方式及びIPSには誘電率異方性値が負である液晶化合物ならびに液晶組成物が必要であり、強く要望されるようになってきた。しかしながら、前記の通り従来の表示方式は誘電率異方性値が正である液晶組成物を用いたものが主流であったため、誘電率異方性値が負である液晶化合物や液晶組成物について

はその開発が十分であるとは言えない。

誘電率異方性値が負の液晶化合物としては、2, 3-ジフルオロフェニレン骨格を有する液晶化合物（特許文献1参照）及び3, 4-ジフルオロ-5, 6, 7, 8-テトラヒドロナフタレン骨格を有する液晶化合物（特許文献2参照）が開示されている。しかしこれらの化合物は、誘電率異方性値の絶対値は必ずしも十分には大きくなく、前述の液晶表示素子開発の妨げとなっており、誘電率異方性値が負であってその絶対値の大きい化合物の開発が求められていた。

誘電率異方性の絶対値の大きい化合物として、1, 7, 8-トリフルオロナフタレン骨格を有する液晶化合物（特許文献3参照）が開示されている。しかし、この化合物は誘電率異方性の絶対値は大きいものの、ナフタレン骨格を有していることから屈折率異方性が大きく、屈折率異方性が小さい液晶組成物への応用は困難であった。

一方、クロマン環を有する化合物の液晶材料としての応用はすでに知られている（特許文献4及び5参照）。しかしながら、これらの文献に記載の化合物は無置換のクロマン環を有すると同時に光学活性基を有することから、強誘電性液晶組成物への応用を念頭に置いているものである。さらに、これらの文献には、負の誘電率異方性に関する開示は無い。通常のネマチック液晶組成物を念頭に置き、光学活性基が必須でないクロマン系の化合物も知られている（特許文献6参照）。しかし、記載される化合物は無置換のクロマン環を有する化合物であり、強誘電性液晶組成物を念頭に置いたものと見られる。しかも、当該化合物は大部分は正の誘電率異方性を有し、負の誘電率異方性に関する記載は無い。

以上より、負の誘電率異方性の絶対値が大きく、屈折率異方性の小さい液晶材料の開発が求められていた。

（特許文献1）

独国特許出願公開第3906019号

（特許文献2）

独国特許出願公開第19522145号

（特許文献3）

独国特許出願公開第19522195号

(特許文献 4)

特開平 5-25158 号公報

(特許文献 5)

特開平 6-256337 号公報

(特許文献 6)

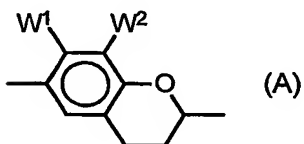
特開平 6-256339 号公報

### 発明の開示

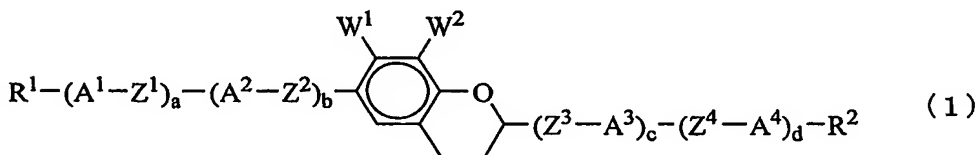
本発明の目的は誘電率異方性が負であってその絶対値が大きく、屈折率異方性の小さい液晶化合物を提供することであり、これを用いた液晶組成物及び液晶表示素子を提供することである。

本願発明者らは、上記課題を解決するために種々の液晶材料を検討した結果以下の発明を完成するに至った。

一対の基板に液晶を挟持した構造を有し、少なくとも配向制御層（配向膜を含む）、透明電極及び偏光板を備えた液晶表示素子において、前記の液晶が少なくとも一種の、一般式 (A)



(式中、W<sup>1</sup> 及び W<sup>2</sup> はそれぞれ独立的にフッ素原子、塩素原子、-CF<sub>3</sub>、-CF<sub>2</sub>H、-OCF<sub>3</sub> 又は -OCF<sub>2</sub>H を表す。) で表される部分構造を有する液晶化合物を含有し、誘電率異方性が負であることを特徴とする液晶表示素子及び一般式 (1)



(式中、R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は各々独立的に水素原子、炭素数 1 から 12 のアルキル基又は炭素数 2 から 12 のアルケニル基を表し、これらの基中に存在する 1 個の CH<sub>2</sub> 基又は隣接していない 2 個以上の CH<sub>2</sub> 基は酸素原子又は硫黄原子に置換されても良

く、又、これらの基中に存在する 1 個又は 2 個以上の水素原子はフッ素原子又は塩素原子に置換されても良く、

A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup> 及び A<sup>4</sup> はそれぞれ独立的にトランス-1,4-シクロヘキシレン基(この基中に存在する 1 個の CH<sub>2</sub> 基又は隣接していない 2 個の CH<sub>2</sub> 基は酸素原子又は硫黄原子に置換されても良い。)、1,4-フェニレン基(この基中に存在する 1 個又は 2 個以上の CH 基は窒素原子に置換されても良い。)、1,4-シクロヘキセニレン基、1,4-ビスクロ[2.2.2]オクチレン基、ピペリジン-1,4-ジイル基、ナフタレン-2,6-ジイル基、デカヒドロナフタレン-2,6-ジイル基又は 1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基を表し、これらの基中に存在する水素原子は-CN 又はハロゲンで置換されていても良く、

Z<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>、Z<sup>3</sup> 及び Z<sup>4</sup> はそれぞれ独立的に -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH=CH-, -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH(CH<sub>3</sub>)CH(CH<sub>3</sub>)-, -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-, -CF=CF-, -CH<sub>2</sub>O-, -OCH<sub>2</sub>-, -OCH(CH<sub>3</sub>)-, -CH(CH<sub>3</sub>)O-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O-, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -C≡C-, -CF<sub>2</sub>O-, -OCF<sub>2</sub>-, -COO-, -OCO-, -COS-, -SCO- 又は単結合を表し、A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup>、A<sup>4</sup>、Z<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>、Z<sup>3</sup> 及び Z<sup>4</sup> が各々複数存在する場合は、それらは同一でも良く異なっても良く、

a、b、c 及び d はそれぞれ独立的に 0 又は 1 を表し、

W<sup>1</sup> 及び W<sup>2</sup> はそれぞれ独立的にフッ素原子、塩素原子、-CF<sub>3</sub>、-CF<sub>2</sub>H、-OCF<sub>3</sub> 又は -OCF<sub>2</sub>H を表す。) で表されるクロマン誘導体及びこれを用いた液晶組成物を提供する。

本発明のクロマン誘導体は、誘電率異方性が負であってその絶対値が大きく、屈折率の異方性が小さい特徴を有する。当該化合物を構成部材とする液晶組成物及び液晶表示素子は、垂直配向方式、IPS 等の液晶表示素子として有用である。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は VA モード表示特性を示す液晶表示装置の断面を説明する図である。

図 2 はジグザグな屈曲パターンを有するスリットを設けた透明電極を説明する図である。

図3はジグザグな屈曲パターンを有するスリットを説明する図である。(単位:  $\mu$ m)

#### 発明を実施するための最良の形態

以下に本発明の一例について説明する。ただし、本発明は以下の各実施例に限定されるものではなく、例えばこれら実施例の構成要素同士を適宜組み合わせてもよい。

本願発明の液晶表示素子是一对の基盤に挟持された液晶層に、一般式(A)で表される構造を有する液晶化合物を含有することを特徴とするが、一般式(A)において、 $W^1$ 及び $W^2$ はフッ素原子を表す構造を有する液晶化合物を含有することが好ましい。

本願発明の液晶表示素子は特にアクティブマトリックス液晶表示素子として使用することが好ましく、表示モードとしてはより広い視野角を得るため、VA (Vertically aligned) モード、IPS (In-Plane Switching) モード、ECB (electrically controlled birefringence) モードが好ましい。

一般式(1)で表される化合物は多くの化合物を包含するものであるが、次に記載の化合物が好ましい。

一般式(1)において $R^1$ 及び $R^2$ はそれぞれ独立的に、炭素数1から12のアルキル基、炭素数2から12のアルケニル基、炭素数1から12のアルコキシ基、炭素数1から5のアルコキシ基によって置換された炭素数1から7のアルキル基又は炭素数1から5のアルコキシ基によって置換された炭素数2から7のアルケニル基を表すことが好ましく、炭素数1から12のアルキル基、炭素数2から12のアルケニル基がより好ましく、具体的には $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (E体)、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (E体)、 $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (E体)、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 又は $-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ を表すことが特に好ましいが、置換する環が芳香環の場合、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ 、

$-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (E 体)、 $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$ 、  
 $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (E 体)、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 、  
 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$  又は  $-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$  を表すことが特に好ましい。

中でも、クロマン環の 6 位に置換する  $\text{R}^1$  又は  $\text{R}^2$  がアルコキシ基を表す場合誘電率異方性が増大し好ましい。

$\text{A}^1$ 、 $\text{A}^2$ 、 $\text{A}^3$  及び  $\text{A}^4$  はそれぞれ独立的に、トランス-1,4-シクロヘキシレン基(この基中に存在する 1 個の  $\text{CH}_2$  基又は隣接していない 2 個の  $\text{CH}_2$  基が酸素原子に置換されているものを含む。)、1,4-フェニレン基(この基中に存在する 1 個又は 2 個の  $\text{CH}$  基が窒素原子に置換されているものを含む。)、1,4-シクロヘキセニレン基、1,4-ビスクロ[2.2.2]オクチレン基、ピペリジン-1,4-ジイル基、ナフタレン-2,6-ジイル基、デカヒドロナフタレン-2,6-ジイル基又は 1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基もしくはこれらの水素原子がフッ素原子で置換された置換基を表すことが好ましく、トランス-1,4-シクロヘキシレン基、1,4-フェニレン基、2-フルオロ-1,4-フェニレン基、3-フルオロ-1,4-フェニレン基、2,3-ジフルオロ-1,4-フェニレン基又は 1,4-ビスクロ[2.2.2]オクチレン基がより好ましく、トランス-1,4-シクロヘキシレン基、1,4-フェニレン基、2-フルオロ-1,4-フェニレン基、3-フルオロ-1,4-フェニレン基又は 2,3-ジフルオロ-1,4-フェニレン基がさらに好ましく、トランス-1,4-シクロヘキシレン基又は 1,4-フェニレン基が特に好ましい。

$\text{Z}^1$ 、 $\text{Z}^2$ 、 $\text{Z}^3$  及び  $\text{Z}^4$  はそれぞれ独立的に、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ (E 体)、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ (E 体)、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{OCH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、又は単結合を表すことが好ましいが、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ (E 体)、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ (E 体)、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{OCH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$  又は単結合がより好ましく、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ (E 体)又は単結合がさらに好ましく、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$  又は単結合が特に好ましい。

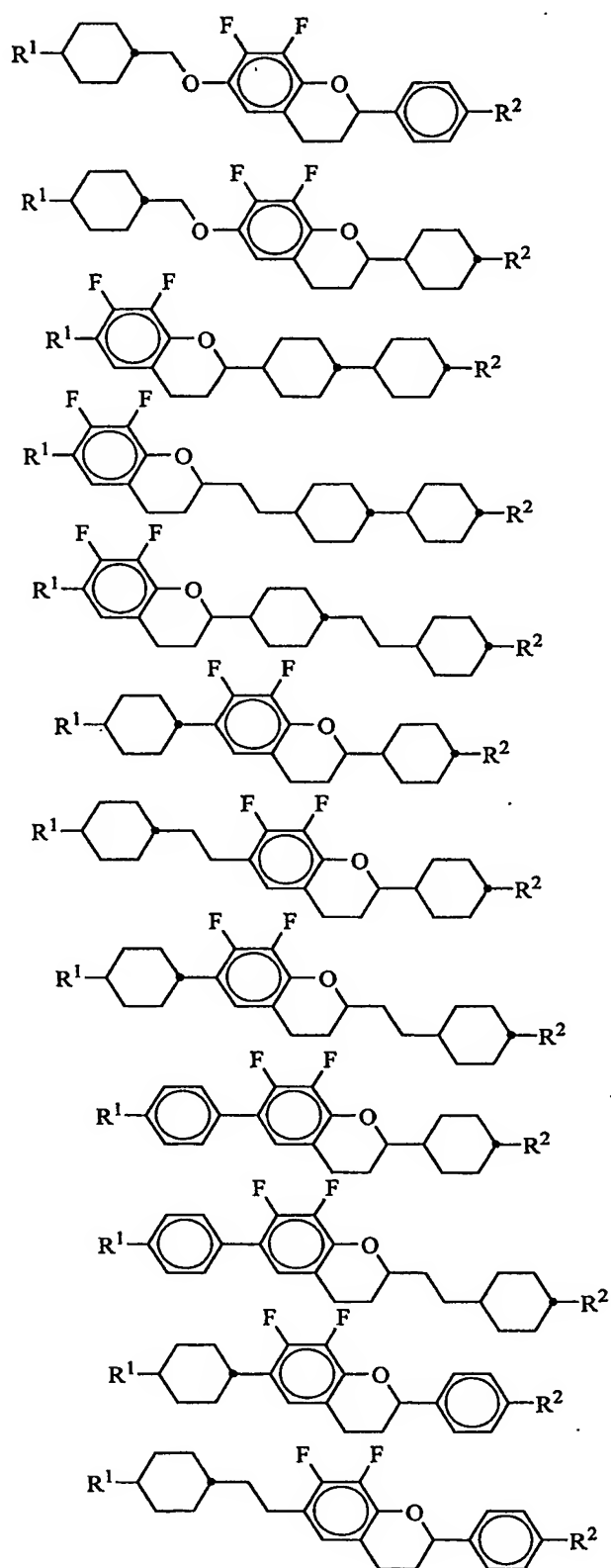
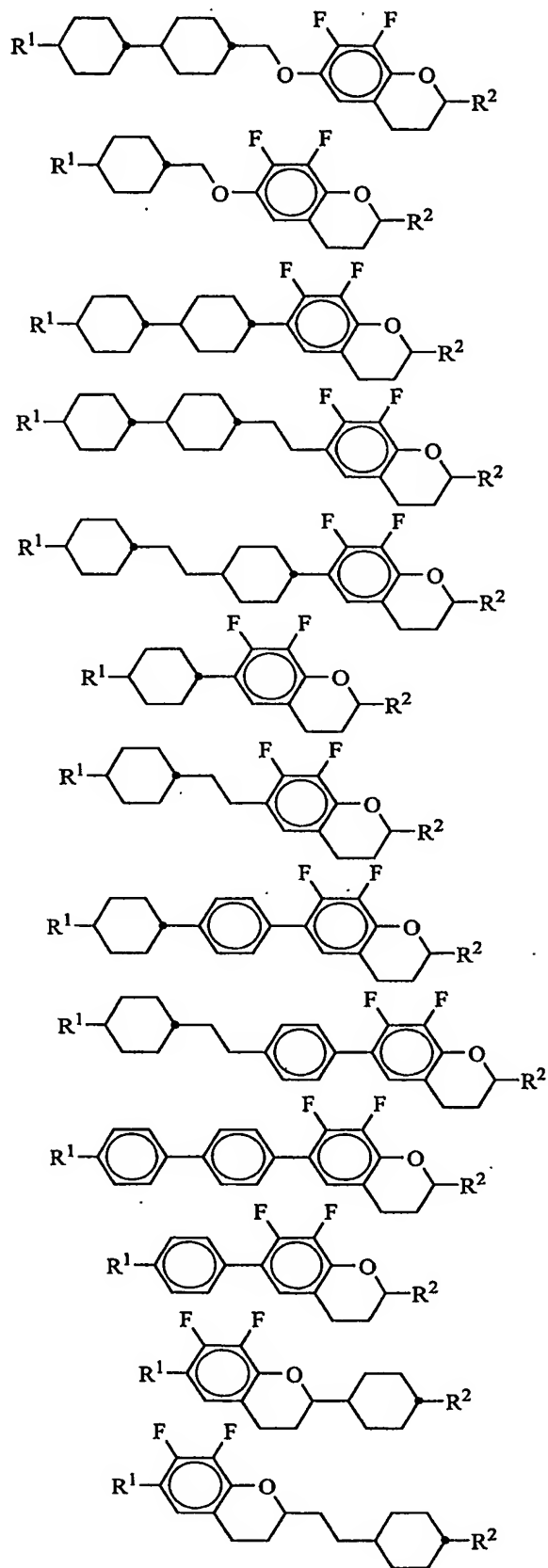
中でも、クロマン環の 6 位に置換する  $\text{Z}^1$  又は  $\text{Z}^2$  が、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、

—OCF<sub>2</sub>—又は—CF<sub>2</sub>O—であり基中の酸素原子がクロマン環に結合する化合物は、非常に大きな負の誘電率異方性値を持つ。

W<sup>1</sup>及びW<sup>2</sup>はそれぞれ独立的に、フッ素原子、塩素原子、—CF<sub>3</sub>、—CF<sub>2</sub>H、—OCF<sub>3</sub>又は—OCF<sub>2</sub>Hを表すことが好ましいが、フッ素原子又は塩素原子がより好ましく、フッ素原子が特に好ましい。

a、b、c及びdはそれぞれ独立的に、0又は1を表すが、 $1 \leq a+b+c+d \leq 3$ を満たすことが好ましく、 $1 \leq a+b+c+d \leq 2$ を満たすことがより好ましい。

さらに詳述すると、一般式(1)の化合物の中で、特に好ましい化合物として式群1に記載した化合物を挙げることができる。



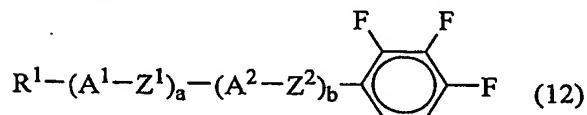
式群 1



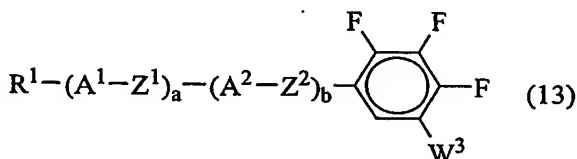
(式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は各々独立的に  $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (E 体)、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (E 体)、 $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (E 体)、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$  又は  $-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$  を表す。)

一般式(1)で表される化合物は次のような製法で得ることができる。

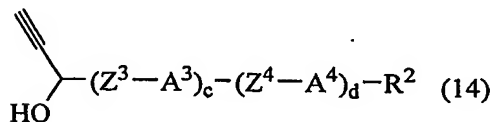
(製法1) 一般式(12)



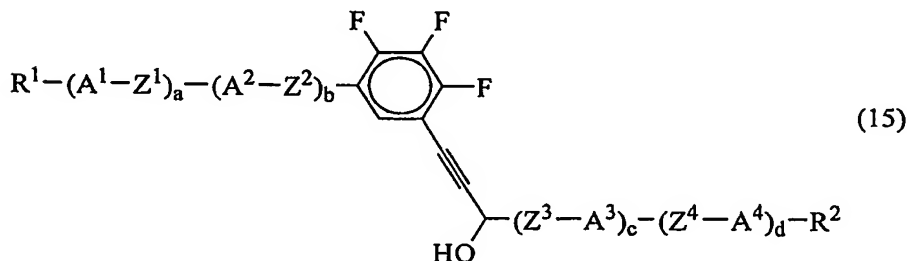
(式中、 $R^1$ 、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $a$  及び  $b$  はそれぞれ独立的に一般式(1)と同じ意味を表す。)で表されるベンゼン誘導体に対し、ベンゼン環にハロゲン基を導入して一般式(13)



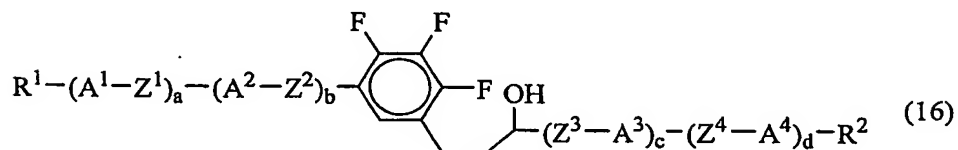
(式中、 $R^1$ 、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $a$  及び  $b$  はそれぞれ独立的に一般式(1)と同じ意味を表し、 $W^3$  はハロゲンを表す。)で表されるベンゼン誘導体を得る。このとき  $W^3$  は塩素、臭素及びよう素が好例として挙げられるが、よう素がより好ましい。得られた一般式(13)の化合物に、一般式(14)



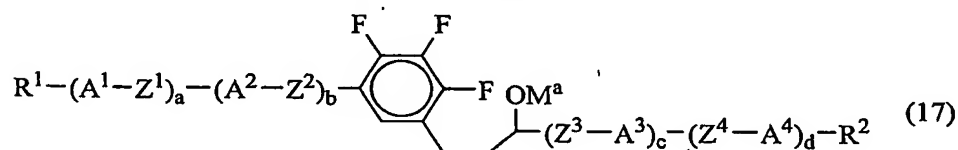
(式中、 $R^2$ 、 $A^3$ 、 $A^4$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$ 、 $c$  及び  $d$  はそれぞれ独立的に一般式(1)と同じ意味を表す。)で表されるアセチレン誘導体をカップリング反応させ、一般式(15)



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$ 、 $A^4$ 、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $c$  及び  $d$  はそれぞれ独立的に一般式(1)と同じ意味を表す。)で表されるアセチレン誘導体を得る。得られた一般式(15)の化合物を水素添加して、一般式(16)



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$ 、 $A^4$ 、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $c$  及び  $d$  はそれぞれ独立的に一般式(1)と同じ意味を表す。)で表されるアルコール誘導体を得る。得られた一般式(16)の化合物に塩基を反応させ、一般式(17)



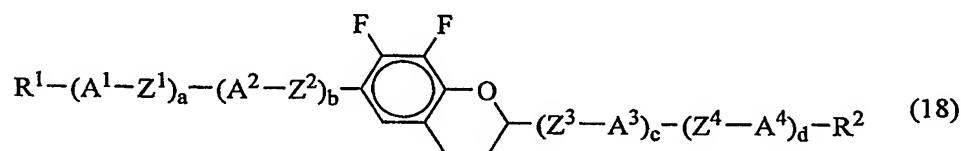
(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$ 、 $A^4$ 、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $c$  及び  $d$  はそれぞれ独立的に一般式(1)と同じ意味を表し、 $M^a$  はリチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属等の金属を表す。)で表されるアルコラートを得る。好ましい塩基の例として金属水素化物、金属炭酸塩、金属水酸化物、金属カルボン酸塩、金属アミド、金属等を挙げることができ、中でもアルカリ金属水素化物、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属アミド、アルカリ金属が好ましく、アルカリ金属水素化物、アルカリ金属炭酸塩は更に好ましい。アルカリ金属水素化物は水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウムを、アルカリ金属炭酸塩は炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウムをそれぞれ好ましく挙げることができる。

このとき溶媒は、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、エーテル系溶媒、炭化水素系溶媒、芳香族系溶媒、極性溶媒等を好ましく用いることができる。エーテル系溶媒は、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、*t*-ブチルメチルエーテル等を、塩素系溶媒はジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、四塩化炭素等を、炭化水素系溶媒はペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン等を、芳香族系溶媒はベンゼン、

トルエン、キシレン、メシチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等を、極性溶媒は N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン等を好例として挙げることができる。中でも、テトラヒドロフラン、ジメチルエーテル等のエーテル系溶媒及び N,N-ジメチルホルムアミド等の極性溶媒がより好ましい。又、前記の各溶媒を単独で使用しても、2 種もしくはそれ以上の溶媒を混合して使用してもよい。

反応温度は溶媒の凝固点から還流温度範囲で行うことができるが、-20℃から 60℃が好ましい。

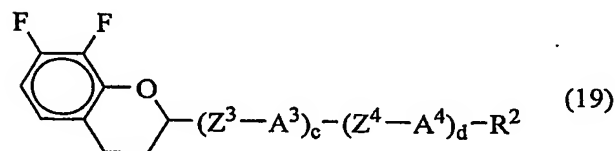
得られた一般式(17)の化合物を分子内で置換反応させることにより、一般式(18)



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$ 、 $A^4$ 、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $c$  及び  $d$  はそれぞれ独立的に一般式(1)と同じ意味を表す。)で表されるクロマン誘導体を得ることができる。本反応は一般式(17)で表されるアルコールの生成反応と同一系内で行なうことが好ましい。

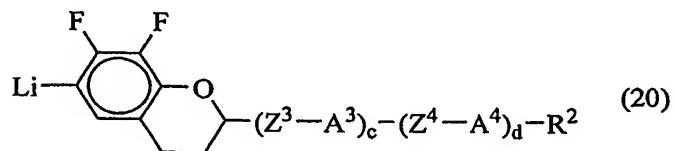
#### (製法 2)

1,2,3-トリフルオロベンゼンを出発原料として、製法 1 と同様の反応を行うことで、一般式(19)



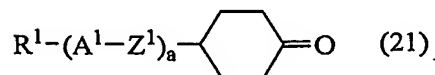
(式中、 $R^2$ 、 $A^3$ 、 $A^4$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$ 、 $c$  及び  $d$  はそれぞれ独立的に一般式(1)と同じ意味を表す。)で表されるクロマン誘導体を得る。

得られた一般式(19)の化合物をリチオ化することで、一般式(20)

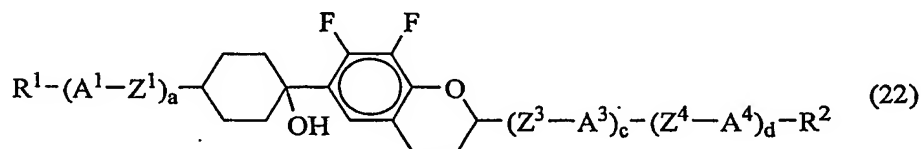


(式中、 $R^2$ 、 $A^3$ 、 $A^4$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$ 、 $c$  及び  $d$  はそれぞれ独立的に一般式(1)と同じ意味を表す。)で表されるリチウム化合物を得る。

得られた一般式(20)の化合物を一般式(21)

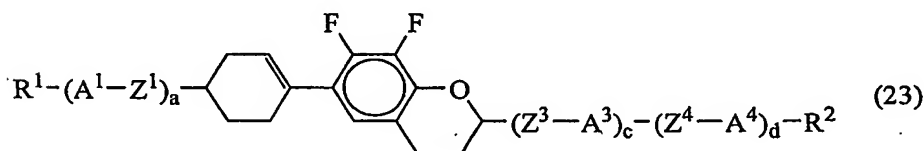


(式中、 $R^1$ 、 $A^1$ 、 $Z^1$  及び  $a$  はそれぞれ独立的に一般式(1)と同じ意味を表す。)で表されるシクロヘキサノン誘導体と反応させることにより、一般式(22)



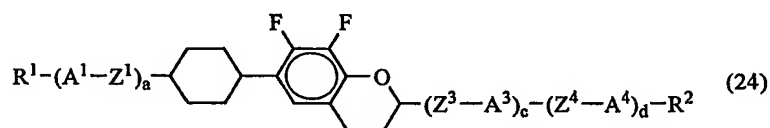
(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $A^1$ 、 $A^3$ 、 $A^4$ 、 $Z^1$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$ 、 $a$ 、 $c$  及び  $d$  はそれぞれ独立的に一般式(1)と同じ意味を表す。)で表されるアルコールを得る。

得られた一般式(22)の化合物を脱水することによって一般式(23)



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $A^1$ 、 $A^3$ 、 $A^4$ 、 $Z^1$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$ 、 $a$ 、 $c$  及び  $d$  はそれぞれ独立的に一般式(1)と同じ意味を表す。)で表されるオレフィンを得る。

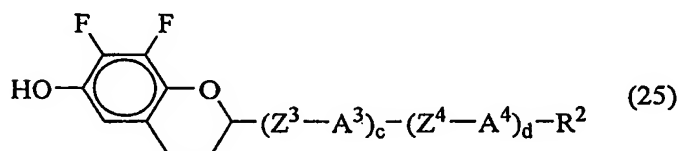
得られた一般式(23)の化合物を水素添加することによって一般式(24)



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $A^1$ 、 $A^3$ 、 $A^4$ 、 $Z^1$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$ 、 $a$ 、 $c$  及び  $d$  はそれぞれ独立的に一般式(1)と同じ意味を表す。)で表されるクロマン誘導体を得ることができる。

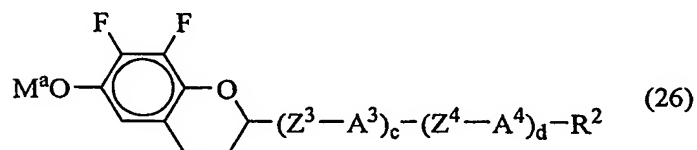
(製法3)

一般式(19)の化合物を酸化することによって一般式(25)



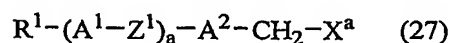
(式中、 $R^2$ 、 $A^3$ 、 $A^4$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$ 、 $c$  及び  $d$  はそれぞれ独立的に一般式(1)と同じ意味を表す。)で表されるクロマン誘導体を得る。

得られた一般式(25)の化合物に塩基を反応させ、一般式(26)

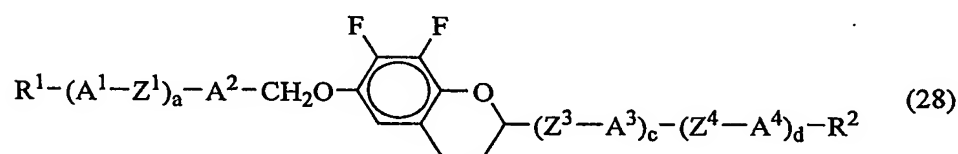


(式中、 $M^a$ 、 $R^2$ 、 $A^3$ 、 $A^4$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$ 、 $c$  及び  $d$  はそれぞれ独立的に一般式(17)と同じ意味を表す。)で表されるクロマン誘導体を得る。

得られた一般式(26)の化合物に一般式(27)



(式中、 $R^1$ 、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $Z^1$  及び  $a$  はそれぞれ独立的に一般式(1)と同じ意味を表し、 $X^a$  は塩素、臭素、よう素、ベンゼンスルホニル基、*p*-トルエンスルホニル基、メタンスルホニル基又はトリフルオロメタンスルホニル基を表す。)で表される化合物を反応させることで、一般式(28)

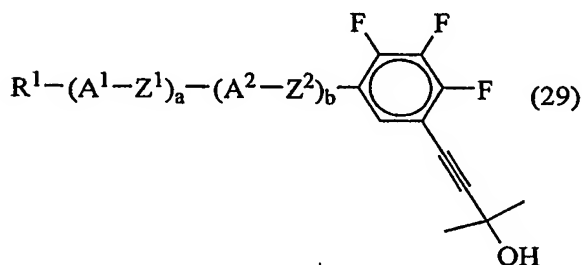


(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$ 、 $A^4$ 、 $Z^1$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$ 、 $a$ 、 $c$  及び  $d$  はそれぞれ独立的に一般式(17)と同じ意味を表す。)で表されるクロマン誘導体を得ることができる。

又、一般式(15)で表される化合物は次の方法によっても合成することができる。

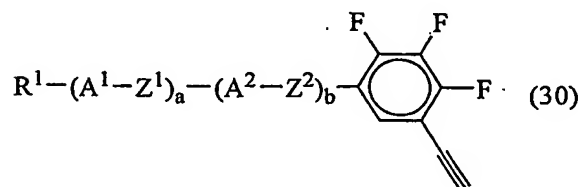
(製法4)

一般式(13)で表される化合物と 3-メチル-1-ブチン-3-オールをカップリング反応させて一般式(29)



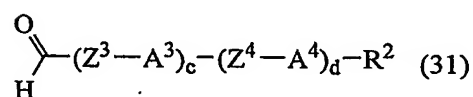
(式中、 $R^1$ 、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $a$  及び  $b$  はそれぞれ独立的に一般式(1)と同じ意味を表す。)で表される化合物を得る。

得られた一般式(29)で表される化合物に塩基を作用させて一般式(30)



(式中、 $R^1$ 、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $a$  及び  $b$  はそれぞれ独立的に一般式(1)と同じ意味を表す。)で表される化合物を得る。ここで使用される好ましい塩基の例は式(17)における好ましい塩基の例と同じである。

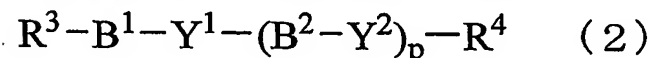
得られた一般式(30)で表される化合物のアセチリドを調製した後一般式(31)



(式中、 $R^2$ 、 $A^3$ 、 $A^4$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$ 、 $c$  及び  $d$  はそれぞれ独立的に一般式(1)と同じ意味を表す。)で表されるアルデヒド化合物と反応させることにより、一般式(15)で表される化合物を得ることができる。

本願発明においては、一般式(1)で表される化合物を含有する液晶組成物を提供する。この場合、一般式(1)で表される化合物を1種のみ含有していても良く、2種以上含有することも好ましい。一般式(1)で表される化合物の含有率は、液晶組成物中で2から40質量%が好ましく、2から30質量%であることがより好ましい。

本願発明の液晶組成物は、一般式(1)で表される化合物以外に一般式(2)



(式中、 $R^3$  及び  $R^4$  はそれぞれ独立的に水素原子、炭素数1から12のアルキル基又は炭素数2から12のアルケニル基を表し、これらの基中に存在する1個の $\text{CH}_2$ 基又は隣接していない2個以上の $\text{CH}_2$ 基は酸素原子又は硫黄原子に置換されても良く、又、これらの基中に存在する1個又は2個以上の水素原子はフッ素原子又は塩素原子に置換されても良く、

$B^1$  及び  $B^2$  はそれぞれ独立的にトランス-1,4-シクロヘキシレン基(この基中に存

在する 1 個の  $\text{CH}_2$  基又は隣接していない 2 個の  $\text{CH}_2$  基は酸素原子又は硫黄原子に置換されても良い。)、1,4-フェニレン基(この基中に存在する 1 個又は 2 個以上の  $\text{CH}$  基は窒素原子に置換されても良い。)、1,4-シクロヘキセニレン基、1,4-ビスシクロ[2.2.2]オクチレン基、ピペリジン-1,4-ジイル基、ナフタレン-2,6-ジイル基、デカヒドロナフタレン-2,6-ジイル基又は 1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基を表し、これらの基中に存在する水素原子は  $-\text{CN}$  又はハロゲンで置換されていても良く、

$\text{Y}^1$  及び  $\text{Y}^2$  はそれぞれ独立的に、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{OCH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{COS}-$ 、 $-\text{SCO}-$  又は単結合を表し、

$\text{Y}^2$  及び  $\text{B}^2$  が各々複数存在する場合は、それらは同一でも良く異なっているても良く、

$p$  は 0、1 又は 2 を表す。)で表される化合物を化合物を含有することが好ましい。

一般式 (2) において、 $\text{R}^3$  及び  $\text{R}^4$  はそれぞれ独立的に、炭素数 1 から 12 のアルキル基、炭素数 2 から 12 のアルケニル基、炭素数 1 から 12 のアルコキシ基、炭素数 1 から 5 のアルコキシ基によって置換された炭素数 1 から 7 のアルキル基又は炭素数 1 から 5 のアルコキシ基によって置換された炭素数 2 から 7 のアルケニル基を表すことが好ましく、炭素数 1 から 12 のアルキル基、炭素数 2 から 12 のアルケニル基がより好ましく、具体的には  $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_3$  (E 体)、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$  (E 体)、 $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_3$  (E 体)、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$  又は  $-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$  を表すことが特に好ましいが、置換する環が芳香環の場合、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$  (E 体)、 $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_3$  (E 体)、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、

$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$  又は  $-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$  を表すことが特に好ましい。

B<sup>1</sup> 及び B<sup>2</sup> はそれぞれ独立的に、トランス-1,4-シクロヘキシレン基(この基中に存在する 1 個の CH<sub>2</sub> 基又は隣接していない 2 個の CH<sub>2</sub> 基が酸素原子に置換されているものを含む。)、1,4-フェニレン基(この基中に存在する 1 個又は 2 個の CH 基が窒素原子に置換されているものを含む。)、1,4-シクロヘキセニレン基、1,4-ビスクロ[2.2.2]オクチレン基、ピペリジン-1,4-ジイル基、ナフタレン-2,6-ジイル基、デカヒドロナフタレン-2,6-ジイル基又は 1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基もしくはこれらの水素原子がフッ素原子で置換された置換基を表すことが好ましく、トランス-1,4-シクロヘキシレン基、1,4-シクロヘキセニレン基、1,4-フェニレン基、2-フルオロ-1,4-フェニレン基、3-フルオロ-1,4-フェニレン基、2,3-ジフルオロ-1,4-フェニレン基又は 1,4-ビスクロ[2.2.2]オクチレン基がより好ましく、トランス-1,4-シクロヘキシレン基、1,4-フェニレン基、2-フルオロ-1,4-フェニレン基、3-フルオロ-1,4-フェニレン基又は 2,3-ジフルオロ-1,4-フェニレン基がさらに好ましく、トランス-1,4-シクロヘキシレン基又は 1,4-フェニレン基が特に好ましい。

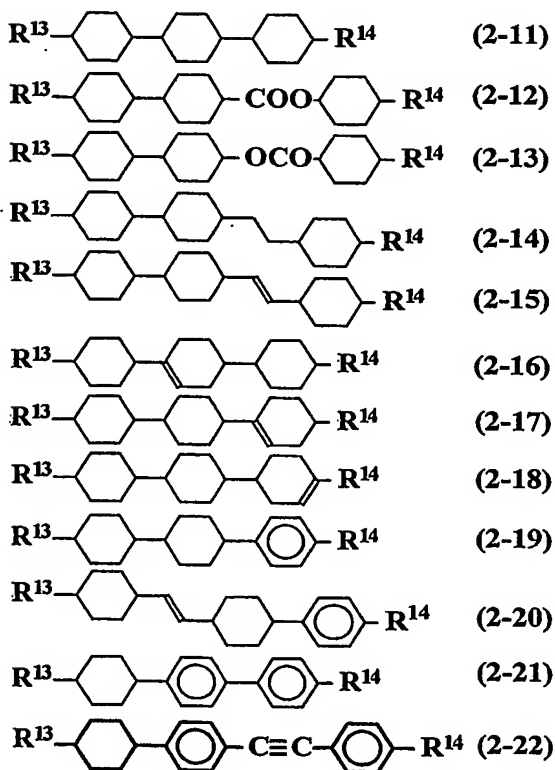
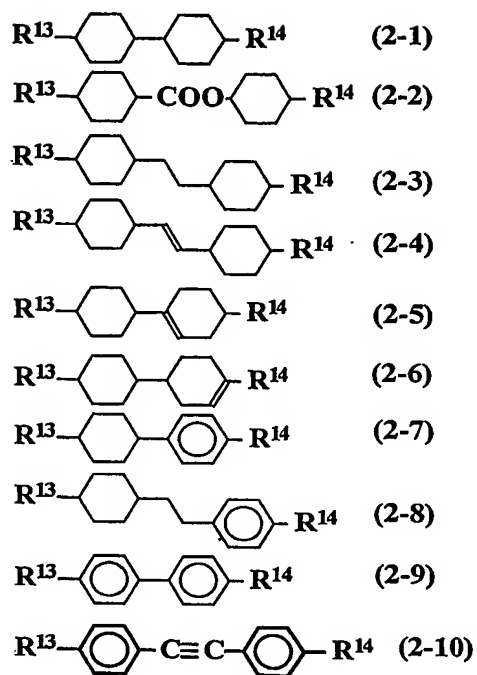
Y<sup>1</sup> 及び Y<sup>2</sup> はそれぞれ独立的に、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ (E 体)、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ (E 体)、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{OCH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、又は単結合を表すことが好ましいが、

$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ (E 体)、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、又は単結合を表すことがより好ましく、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ (E 体)、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、又は単結合を表すことがさらに好ましく、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  又は単結合を表すことが特に好ましい。

p は 1 又は 2 を表すことが好ましい。

一般式 (2) で表される化合物は具体的には次に記載する一般式 (2-1) から一般式 (2-22) で表される構造が好ましい。

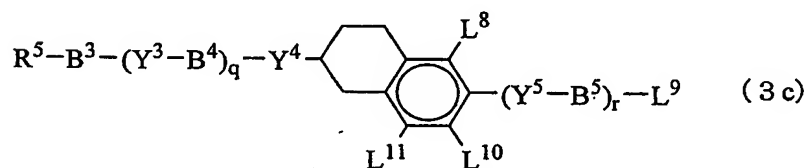
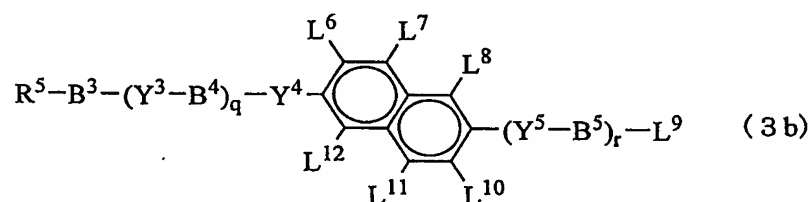
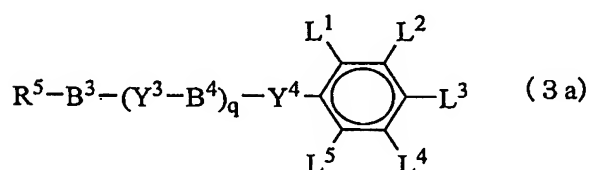




(式中、 $R^{13}$  及び  $R^{14}$  は各々独立的に  $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 、

$-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、  
 $-\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (E 体)、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (E 体)、 $-\text{OCH}_3$ 、  
 $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$  又は  $-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$  を表す。)

本願発明の液晶組成物は、一般式(1)で表される化合物以外に一般式(3a)、  
 一般式(3b)及び一般式(3c)からなる群



(式中、 $\text{R}^5$  は水素原子、炭素数 1 から 12 のアルキル基又は炭素数 2 から 12 のアルケニル基を表し、これらの基中に存在する 1 個の  $\text{CH}_2$  基又は隣接していない 2 個以上の  $\text{CH}_2$  基は酸素原子又は硫黄原子に置換されても良く、又、これらの基中に存在する 1 個又は 2 個以上の水素原子はフッ素原子又は塩素原子に置換されても良く、

$\text{B}^3$ 、 $\text{B}^4$  及び  $\text{B}^5$  はそれぞれ独立的にトランス-1,4-シクロヘキシレン基(この基中に存在する 1 個の  $\text{CH}_2$  基又は隣接していない 2 個の  $\text{CH}_2$  基は酸素原子又は硫黄原子に置換されても良い。)、1,4-フェニレン基(この基中に存在する 1 個又は 2 個以上の  $\text{CH}$  基は窒素原子に置換されても良い。)、1,4-シクロヘキセニレン基、1,4-ビスクロ[2.2.2]オクチレン基、ピペリジン-1,4-ジイル基、ナフタレン-2,6-ジイル基、デカヒドロナフタレン-2,6-ジイル基又は 1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基を表し、これらの基中に存在する水素原子は  $-\text{CN}$  又はハロゲンで置換されていても良く、

Y<sup>3</sup>、Y<sup>4</sup> 及び Y<sup>5</sup> はそれぞれ独立的に、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{OCH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{COS}-$ 、 $-\text{SCO}-$ 又は単結合を表し、  
 L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>、L<sup>4</sup>、L<sup>5</sup>、L<sup>6</sup>、L<sup>7</sup>、L<sup>8</sup>、L<sup>10</sup>、L<sup>11</sup> 及び L<sup>12</sup> はそれぞれ独立的に水素原子又はフッ素原子を表し、  
 q 及び r はそれぞれ独立的に 0、1 又は 2 を表すが、q 及び r の和は 2 以下であり、  
 L<sup>3</sup> 及び L<sup>9</sup> はそれぞれ独立的に水素原子、フッ素原子、塩素原子、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{F}$ 、 $-\text{OCHF}_2$ 、 $-\text{OCF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_3$  又は R<sup>5</sup> と同じ意味を表す。)から選ばれる 1 種以上の化合物を含有することが好ましい。

一般式(3a)、一般式(3b)及び一般式(3c)において、R<sup>5</sup> は炭素数 1 から 12 のアルキル基、炭素数 2 から 12 のアルケニル基、炭素数 1 から 12 のアルコキシ基、炭素数 1 から 5 のアルコキシ基によって置換された炭素数 1 から 7 のアルキル基又は炭素数 1 から 5 のアルコキシ基によって置換された炭素数 2 から 7 のアルケニル基を表すことが好ましく、炭素数 1 から 12 のアルキル基、炭素数 2 から 12 のアルケニル基がより好ましく、具体的には $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (E 体)、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (E 体)、 $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (E 体)、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$  又は $-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ を表すことが特に好ましいが、置換する環が芳香環の場合、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (E 体)、 $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (E 体)、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$  又は $-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ を表すことが特に好ましい。

B<sup>3</sup>、B<sup>4</sup> 及び B<sup>5</sup> はそれぞれ独立的に、トランス-1,4-シクロヘキシレン基(この基中に存在する 1 個の CH<sub>2</sub> 基又は隣接していない 2 個の CH<sub>2</sub> 基が酸素原子に置換されているものを含む。)、1,4-フェニレン基(この基中に存在する 1 個又は 2

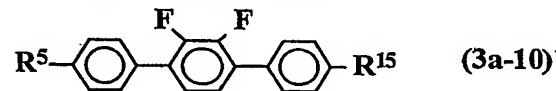
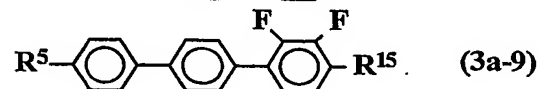
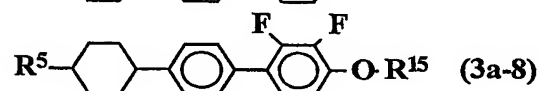
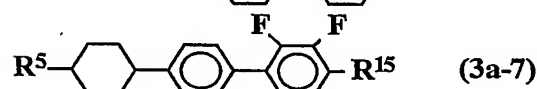
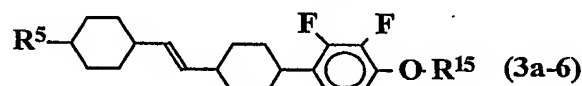
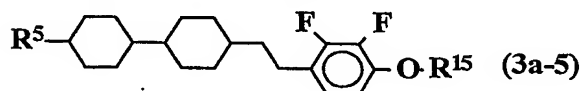
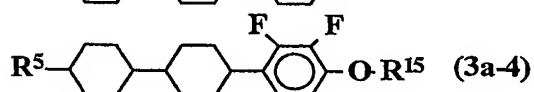
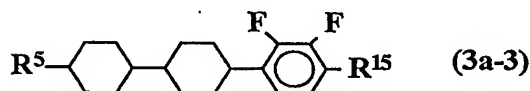
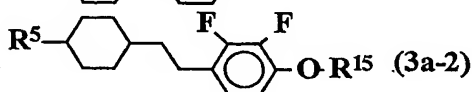
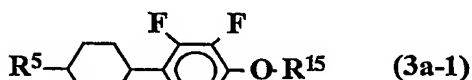
個の CH 基が窒素原子に置換されているものを含む)、1,4-シクロヘキセニレン基、1,4-ビスクロ[2.2.2]オクチレン基、ピペリジン-1,4-ジイル基、ナフタレン-2,6-ジイル基、デカヒドロナフタレン-2,6-ジイル基又は 1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基もしくはこれらの水素原子がフッ素原子で置換された置換基を表すことが好ましく、トランス-1,4-シクロヘキシレン基、1,4-フェニレン基、2-フルオロ-1,4-フェニレン基、3-フルオロ-1,4-フェニレン基、2,3-ジフルオロ-1,4-フェニレン基又は 1,4-ビスクロ[2.2.2]オクチレン基がより好ましく、トランス-1,4-シクロヘキシレン基、1,4-フェニレン基、2-フルオロ-1,4-フェニレン基、3-フルオロ-1,4-フェニレン基又は 2,3-ジフルオロ-1,4-フェニレン基がさらに好ましく、トランス-1,4-シクロヘキシレン基又は 1,4-フェニレン基が特に好ましい。

$Y^3$ 、 $Y^4$  及び  $Y^5$  はそれぞれ独立的に、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ (E 体)、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ (E 体)、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{OCH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、又は単結合を表すことが好ましいが、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ (E 体)、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ (E 体)、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{OCH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 又は単結合がより好ましく、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ (E 体)又は単結合がさらに好ましく、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 又は単結合が特に好ましい。

$L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^4$ 、 $L^5$ 、 $L^6$ 、 $L^7$ 、 $L^8$ 、 $L^{10}$ 、 $L^{11}$  及び  $L^{12}$  はそれぞれ独立的に水素原子又はフッ素原子を表すが、少なくとも一つはフッ素原子を表すことが好ましく、二つ又は三つのフッ素原子を有することも好ましい。一般式 (3 a) においては、 $L^1$  及び  $L^2$  が水素原子を表し、 $L^4$  及び  $L^5$  がフッ素原子を表すことが好ましい。一般式 (3 b) においては、 $L^6$ 、 $L^7$  及び  $L^8$  からなる置換基群のうち少なくとも一つがフッ素原子が置換している場合、 $L^{10}$ 、 $L^{11}$  及び  $L^{12}$  は全て水素原子であることが好ましく、 $L^{10}$ 、 $L^{11}$  及び  $L^{12}$  からなる置換基群のうち少なくとも一つがフッ素原子が置換している場合、 $L^6$ 、 $L^7$  及び  $L^8$  は全て水素原子であることが好ましい。一般式 (3 c) においては、 $L^{10}$  及び  $L^{11}$  からなる置換

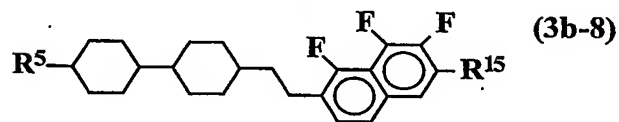
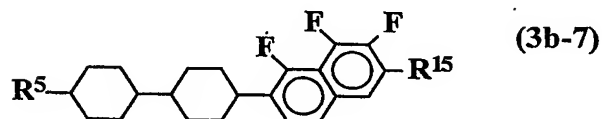
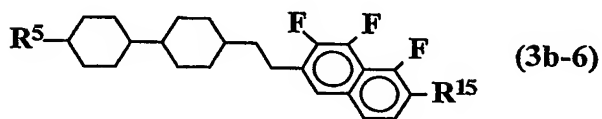
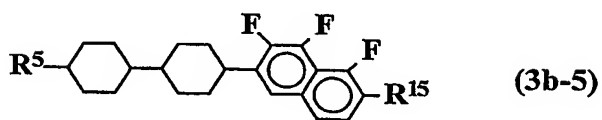
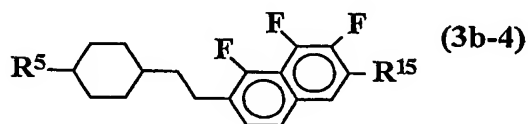
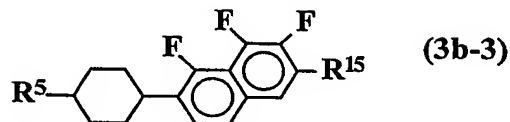
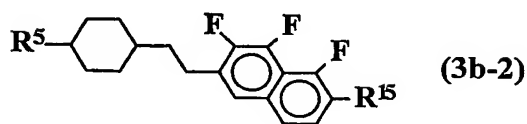
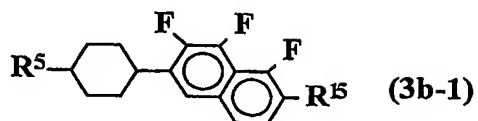
基群のうち少なくとも一つがフッ素原子が置換している場合、 $L^8$  は水素原子であることが好ましく、 $L^8$  がフッ素原子を表す場合、 $L^{10}$  及び  $L^{11}$  は両方とも水素原子を表すことが好ましい。

一般式 (3 a) で表される化合物は具体的には次に記載する一般式 (3 a - 1) から一般式 (3 a - 10) で表される構造が好ましい。



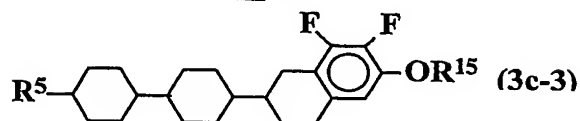
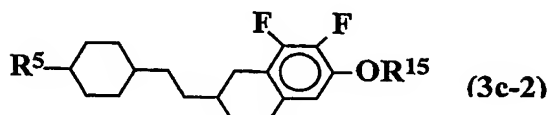
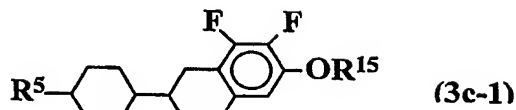
(式中、 $R^5$  及び  $R^{15}$  は各々独立的に  $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (E 体)、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$  又は  $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (E 体)を表す。)

一般式 (3 b) で表される化合物は具体的には次に記載する一般式 (3 b - 1) から一般式 (3 b - 8) で表される構造が好ましい。



(式中、 $R^5$  及び  $R^{15}$  は各々独立的に  $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (E 体)、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (E 体)、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$  又は  $-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$  を表す。)

一般式 (3 c) で表される化合物は具体的には次に記載する一般式 (3 c-1) から一般式 (3 c-3) で表される構造が好ましい。



本願発明の液晶組成物においては、一般式（１）で表される化合物、一般式（２）で表される化合物及び一般式（３ a）から一般式（３ c）からなる群より選ばれる化合物を含有することがより好ましい。

液晶組成物の誘電率異方性は－０．２であることが好ましく、－０．４以下であることがより好ましい。

#### 実施例

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳述するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。又、以下の実施例及び比較例の組成物における「％」は「質量％」を意味する。

VA モード表示特性を示す液晶表示装置は以下のように作製した（図１参照）。対向する一方のガラス基板（１）上に透明ベタ電極（２）を設けその上に垂直配向膜（３）（JSR 社製 商品名 JALS-204）を形成し、他のガラス基板（１）上の透明電極には図２に示したように幅  $10\mu\text{m}$  のジグザグスリット（６）（ジグザグな屈曲パターンを有するスリット）を  $50\mu\text{m}$  の間隔で設け、スリットを設けた透明電極（５）とし（図３参照）、その上に垂直配向膜（３）（JSR 社製 商品名 JALS-204）を形成し、両ガラス基板を重ね合わせて VA-LCD 用表示セルを作製する（セル厚  $3.5\mu\text{m}$ ）。液晶組成物をこのセルに注入して液晶相（４）とし、液晶表示装置を構成した。

実施例中、測定した特性は以下の通りである。

$T_{N-I}$  : ネマチック相－等方性液体相転移温度（℃）

$\Delta\epsilon$  : 誘電率異方性（ $25^\circ\text{C}$ 及び  $1\text{kHz}$  における値）

$\Delta n$  : 複屈折 (20°C及び 589nm における値)

セル厚 6  $\mu\text{m}$  の垂直配向 (ホメオトロピック配向) (配向膜は JSR 社製 JALS-204 を使用) したセルを使用した。

化合物記載に下記の略号を使用する。

THF : テトラヒドロフラン

DMF : N, N-ジメチルホルムアミド

*p*-TsOH : *p*-トルエンスルホン酸

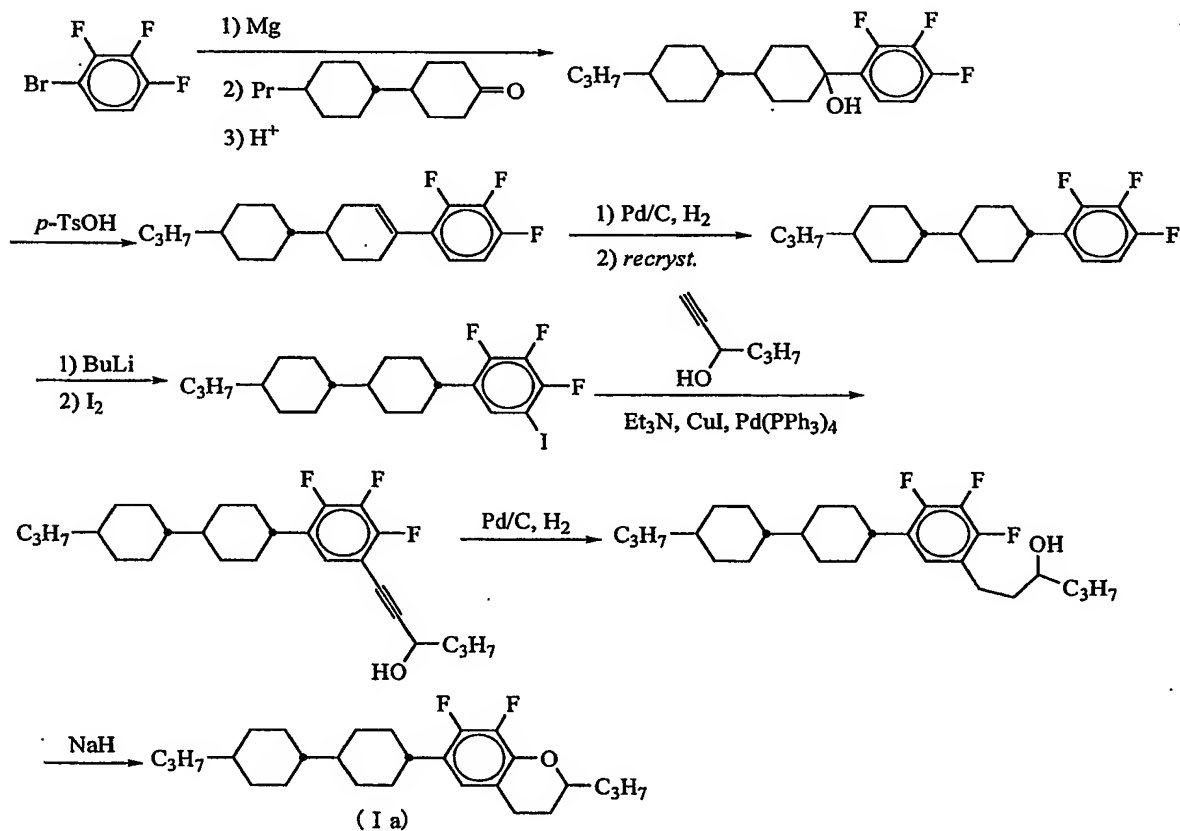
Et : エチル基

Bu : ブチル基

CN : シアノ基

Ms : メタンスルホニル基

(実施例 1) 7,8-ジフルオロ-6-[トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル]-2-プロピルクロマン(Ia)の合成



(1-1) 2,3,4-トリフルオロ-1-[1-ヒドロキシ-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキ



## シル)シクロヘキシル]ベンゼンの合成

窒素雰囲気下、マグネシウム 7.6 g 及び THF 20 mL を水冷しながら攪拌している中に、2,3,4-トリフルオロプロモベンゼン 60 g の THF (200 mL) 溶液を 2 時間かけて滴下し、3 時間攪拌した。そこへ、4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキサノン 70 g の THF (200 mL) 溶液を 2 時間かけて滴下し、2 時間攪拌した。反応溶液を 10%塩酸にあけてしばらく攪拌した後有機層を分取し、水層をトルエンで抽出した。抽出物と有機層を合わせ、水、飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥して溶媒を減圧留去し、2,3,4-トリフルオロ-1-[1-ヒドロキシ-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル]ベンゼン 110 g (乾燥不十分) を得た。

MS  $m/z$ : 354 ( $M^+$ ), 55 (100)

## (1-2) 2,3,4-トリフルオロ-1-[4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)-1-シクロヘキセニル]ベンゼンの合成

2,3,4-トリフルオロ-1-[1-ヒドロキシ-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル]ベンゼン 110 g (乾燥不十分) をトルエン 400 mL に溶解し、*p*-トルエンスルホン酸無水物 10 g を加えて 2 時間加熱還流した。そこへ水を加えてしばらく攪拌した後有機層を分取し、水層をトルエンで抽出した。抽出物と有機層を合わせ、水、飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後溶媒を減圧留去した。残渣をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、ヘキサン) で精製し、2,3,4-トリフルオロ-1-[4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)-1-シクロヘキセニル]ベンゼン 93 g を得た。

MS  $m/z$ : 336 ( $M^+$ ), 69 (100)

## (1-3) 2,3,4-トリフルオロ-1-[トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル]ベンゼンの合成

2,3,4-トリフルオロ-1-[4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)-1-シクロヘキセニル]ベンゼン 93 g を酢酸エチル 300 mL に溶解し、5%パラジウム炭素 (50% 含水品) 9 g を加えて水素圧 0.5 MPa で 5 時間攪拌した。パラジウム炭素をろ過で除き、溶媒を減圧留去して淡黄色油状物質、淡黄色固体の混合物 90 g を得た。このうち 80 g を再結晶 (エタノール/メタノール/ヘキサン) により精製し、

2,3,4-トリフルオロ-1-[トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル]ベンゼン 17 g を得た。

MS  $m/z$ : 338 ( $M^+$ ), 69 (100)

(1-4) 5-ヨード-2,3,4-トリフルオロ-1-[トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル]ベンゼンの合成

窒素雰囲気下、2,3,4-トリフルオロ-1-[トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル]ベンゼン 17 g を THF 300 mL に溶解し、 $-60^{\circ}\text{C}$  へ冷却した。そこへブチルリチウム (1.56 M ヘキサン溶液) 39 mL を 30 分かけて滴下し、2 時間攪拌した。そこへヨウ素 14 g の THF (50 mL) 溶液を 1 時間かけて滴下し、室温まで昇温した。反応溶液をチオ硫酸ナトリウム水溶液にあけてしばらく攪拌した後有機層を分取し、水層をトルエンで抽出した。抽出物と有機層を合わせ、水、飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去して 5-ヨード-2,3,4-トリフルオロ-1-[トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル]ベンゼン 25 g を得た。

MS  $m/z$ : 464 ( $M^+$ ), 69 (100)

(1-5) 5-(3-ヒドロキシ-1-ヘキシニル)-2,3,4-トリフルオロ-1-[トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル]ベンゼンの合成

窒素雰囲気下、5-ヨード-2,3,4-トリフルオロ-1-[トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル]ベンゼン 25 g を DMF 300 mL に溶解し、トリエチルアミン 21 mL、ヨウ化銅 (I) 0.19 g、及びテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (0) 0.58 g を加えて  $55^{\circ}\text{C}$  へ加熱した。そこへ 1-ヘキシニ-3-オール 5.9 g の DMF (30 mL) 溶液を 20 分かけて滴下し、3 時間攪拌した。反応混合物をチオ硫酸ナトリウム水溶液にあけてしばらく攪拌した後有機層を分取し、水層をトルエンで抽出した。抽出物と有機層を合わせ、水、10%塩酸 2 回、水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。残渣をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、トルエン) 2 回、活性炭処理 (アセトン)、カラムクロマトグラフィー (シリカゲル、ヘキサン/アセトン) の順で精製し、5-(3-ヒドロキシ-1-ヘキシニル)-2,3,4-トリフルオロ-1-[トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シク

ロヘキシル]ベンゼン 20 g を得た。

MS  $m/z$ : 434 ( $M^+$ ), 69 (100)

(1-6) 5-(3-ヒドロキシ-1-ヘキシル)-2,3,4-トリフルオロ-1-[トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル]ベンゼンの合成

5-(3-ヒドロキシ-1-ヘキシニル)-2,3,4-トリフルオロ-1-[トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル]ベンゼン 20 g をエタノール 80 mL に溶解し、5%パラジウム炭素 (50%含水晶) 2 g を加えて水素圧 0.5 MPa で 6 時間攪拌後、一晚放置した。パラジウム炭素をろ過により除き、溶媒を減圧留去して 5-(3-ヒドロキシ-1-ヘキシル)-2,3,4-トリフルオロ-1-[トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル]ベンゼン 10 g を得た。

MS  $m/z$ : 438 ( $M^+$ ), 420 (100)

(1-7) 7,8-ジフルオロ-6-[トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル]-2-プロピルクロマンの合成

窒素置換下、水素化ナトリウム (60% in oil) 1.23 g を DMF 18 mL に懸濁させた。そこへ 5-(3-ヒドロキシ-1-ヘキシル)-2,3,4-トリフルオロ-1-[トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル]ベンゼン 9 g の THF (36 mL) 溶液を 30 分かけて滴下し、40°C で 3 時間、50°C で 3 時間攪拌した。トルエンを加えてしばらく攪拌後、有機層を分取し、水層をトルエンで抽出した。抽出物と有機層を合わせ、水、飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後溶媒を減圧留去した。残渣をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、ヘキサン)、再結晶 (ヘキサン)、再結晶 (ヘキサン/エタノール) で精製して無色針状結晶として 7,8-ジフルオロ-6-[トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル]-2-プロピルクロマン 2.5 g を得た。

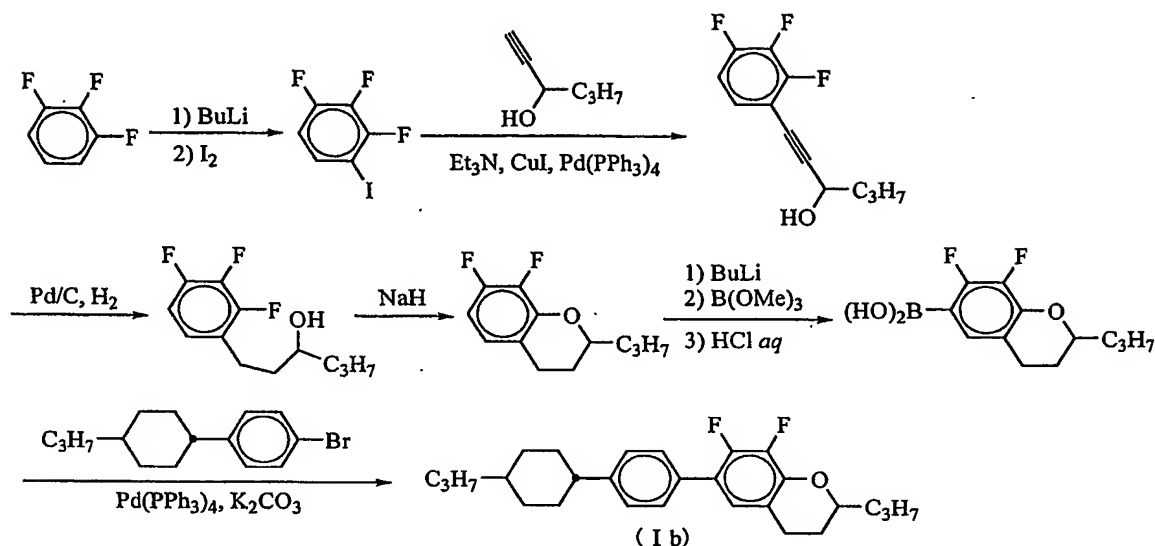
MS  $m/z$ : 418 ( $M^+$ , 100)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$  (ppm): 0.87 (t,  $J = 7.6$  Hz, 3 H), 0.97 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3 H), 1.1 – 1.2 (m, 6 H), 1.25 – 1.65 (m, 10 H), 1.65 – 1.9 (m, 12 H), 1.95 – 2.05 (m, 1 H), 2.6 – 2.85 (m, 3 H), 3.9 – 4.05 (m, 1H), 6.58 (d,  $J = 6.4$  Hz, 1 H)

(実施例 2) 6-[4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニル]-7,8-ジフルオ

## ロ-2-プロピルクロマン (Ib)の合成



## (2-1) 4-ヨード-1,2,3-トリフルオロベンゼンの合成

窒素雰囲気下、1,2,3-トリフルオロベンゼンを THF に溶解し、 $-60^{\circ}\text{C}$ へ冷却した。そこへブチルリチウム (1.56 M ヘキサン溶液) 30 分かけて滴下し、2 時間攪拌した。そこへヨウ素の THF 溶液を 1 時間かけて滴下し、室温まで昇温した。反応溶液をチオ硫酸ナトリウム水溶液にあけてしばらく攪拌した後有機層を分取し、水層をトルエンで抽出した。抽出物と有機層を合わせ、水、飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去して 4-ヨード-1,2,3-トリフルオロベンゼンを得た。

## (2-2) 1-(3-ヒドロキシ-1-ヘキシニル)-2,3,4-トリフルオロベンゼンの合成

窒素雰囲気下、4-ヨード-1,2,3-トリフルオロベンゼンを DMF に溶解し、トリエチルアミン、ヨウ化銅 (I)、及びテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (0) を加えて  $55^{\circ}\text{C}$ へ加熱した。そこへ 1-ヘキシニ-3-オールの DMF 溶液を 20 分かけて滴下し、3 時間攪拌した。反応混合物をチオ硫酸ナトリウム水溶液にあけてしばらく攪拌した後有機層を分取し、水層をトルエンで抽出した。抽出物と有機層を合わせ、水、10%塩酸 2 回、水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。残渣をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、トルエン/ヘキサン) で精製し、1-(3-ヒドロキシ-1-ヘキシニル)-2,3,4-トリフルオロベンゼンを得た。

(2-3) 1-(3-ヒドロキシヘキシル)-2,3,4-トリフルオロベンゼンの合成

1-(3-ヒドロキシ-1-ヘキシニル)-2,3,4-トリフルオロベンゼンをエタノールに溶解し、5%パラジウム炭素（50%含水品）を加えて水素圧 0.5 MPa で 6 時間攪拌後、一晩放置した。パラジウム炭素をろ過により除き、溶媒を減圧留去して 1-(3-ヒドロキシ-1-ヘキシル)-2,3,4-トリフルオロベンゼンを得た。

(2-4) 7,8-ジフルオロ-2-プロピルクロマンの合成

窒素置換下、水素化ナトリウム（60% in oil）を DMF に懸濁させた。そこへ 1-(3-ヒドロキシ-1-ヘキシニル)-2,3,4-トリフルオロベンゼンの THF 溶液を 30 分かけて滴下し、50℃で 3 時間攪拌した。トルエンを加えてしばらく攪拌後、有機層を分取し、水層をトルエンで抽出した。抽出物と有機層を合わせ、水、飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後溶媒を減圧留去した。残渣をカラムクロマトグラフィー（シリカゲル、ヘキサン）で精製して 7,8-ジフルオロ-2-プロピルクロマンを得た。

(2-5) 7,8-ジフルオロ-2-プロピルクロマン-6-ほう酸の合成

窒素雰囲気下、7,8-ジフルオロ-2-プロピルクロマンを THF に溶解し、-60℃へ冷却した。そこへブチルリチウム（1.56 M ヘキサン溶液）30 分かけて滴下し、2 時間攪拌した。そこへほう酸トリメチルの THF 溶液を 1 時間かけて滴下し、室温まで昇温した。反応溶液を 10%塩酸にあけて 2 時間攪拌した後有機層を分取し、水層をトルエンで抽出した。抽出物と有機層を合わせ、水、飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去して 7,8-ジフルオロ-2-プロピルクロマン-6-ほう酸を得た。

(2-6) 6-[4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニル]-7,8-ジフルオロ-2-プロピルクロマンの合成

窒素雰囲気下、4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)プロモベンゼンをトルエンに溶解し、7,8-ジフルオロ-2-プロピルクロマン-6-ほう酸、炭酸カリウム、水及びテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム（0）を加えた。これを加圧下、90℃で 5 時間攪拌した。反応混合物を水にあけてしばらく攪拌した後有機層を分取し、水層をトルエンで抽出した。抽出物と有機層を合わせ、水、10%塩酸、飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。

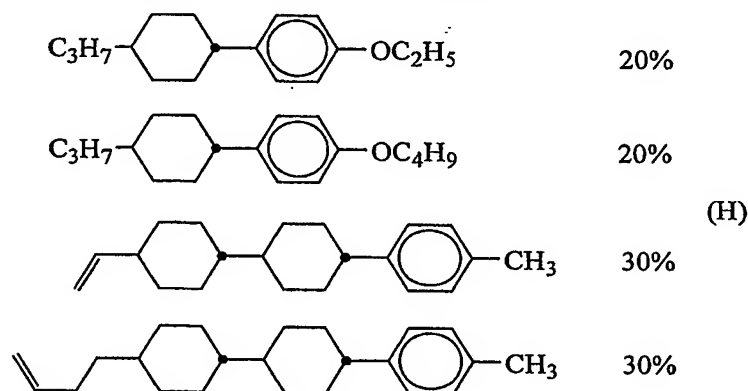
残渣をカラムクロマトグラフィー（シリカゲル、トルエン）及び再結晶（トルエン／ヘキサン）で精製し、6-[4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニル]-7,8-ジフルオロ-2-プロピルクロマンを得た。

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$  (ppm): 0.92 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3 H), 0.97 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3 H), 1.1 – 1.5 (m, 11 H), 1.5 – 2.1 (m, 8 H), 2.5 – 2.9 (m, 3 H), 3.9 – 4.1 (m, 1H), 6.6 – 7.0 (m, 1 H), 7.1 – 7.6 (m, 4 H)

(実施例 3) 液晶組成物の調製(1)

以下の組成からなるホスト液晶組成物 (H)



を調製した。ここで(H)の物性値は以下の通りである。

ネマチック相－等方性液体相転移温度 ( $T_{\text{N-I}}$ ): 103.2°C

誘電率異方性( $\Delta \epsilon$ ): 0.03

屈折率異方性( $\Delta n$ ): 0.099

このホスト液晶組成物 (H) 90%と実施例 1 で得られた (I a) 10%からなる液晶組成物 (M-1) を調製した。この組成物の物性値は以下の通りである。

ネマチック相－等方性液体相転移温度 ( $T_{\text{N-I}}$ ): 109.0°C

誘電率異方性( $\Delta \epsilon$ ): -0.52

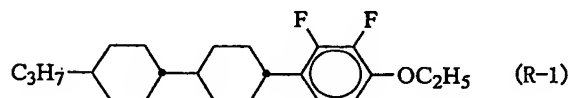
屈折率異方性( $\Delta n$ ): 0.098

本発明の化合物 (I a) を含有する液晶組成物 (M-1) は、ホスト液晶組成物 (H) に比べ、ネマチック相－等方性液体相転移温度 ( $T_{\text{N-I}}$ ) は上昇し、誘電率異方性( $\Delta \epsilon$ )は減少して負の値となった。このことから、本発明の化合物は(Ia)は、高い温度でも安定してネマチック相を発現し、誘電率異方性が負であり、そ

の絶対値が極めて大きいことがわかる。

(比較例 1) 液晶組成物の調製

実施例 3 で調製したホスト液晶組成物 (H) 90% 及び式 (R-1)



で表される化合物 10% からなる液晶組成物 (N-1) を調製した。この組成物の物性値は以下の通りである。

ネマチック相－等方性液体相転移温度 ( $T_{N-I}$ ): 109.6°C

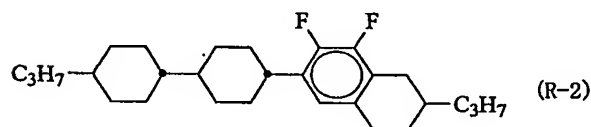
誘電率異方性( $\Delta \epsilon$ ): -0.42

屈折率異方性( $\Delta n$ ): 0.100

特許文献 1 記載の式 (R-1) で表される化合物を含有する液晶組成物 (N-1) は、実施例 1 記載の (M-1) と比べ、誘電率異方性の絶対値が小さく、屈折率異方性もやや大きいことがわかる。

(比較例 2) 液晶組成物の調製

実施例 3 で調製したホスト液晶組成物 (H) 90% 及び式 (R-2)



で表される化合物 10% からなる液晶組成物 (N-2) を調製した。この組成物の物性値は以下の通りである。

ネマチック相－等方性液体相転移温度 ( $T_{N-I}$ ): 109.4°C

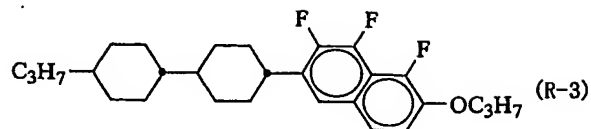
誘電率異方性( $\Delta \epsilon$ ): -0.22

屈折率異方性( $\Delta n$ ): 0.099

特許文献 2 記載の式 (R-2) で表される化合物を含有する液晶組成物 (N-2) は、実施例 3 記載の (M-1) と比べ、誘電率異方性の絶対値が小さいことがわかる。

(比較例 3) 液晶組成物の調製

実施例 3 で調製したホスト液晶組成物 (H) 90% 及び式 (R-3)



で表される化合物 10% からなる液晶組成物 (N-3) を調製した。この組成物の物性値は以下の通りである。

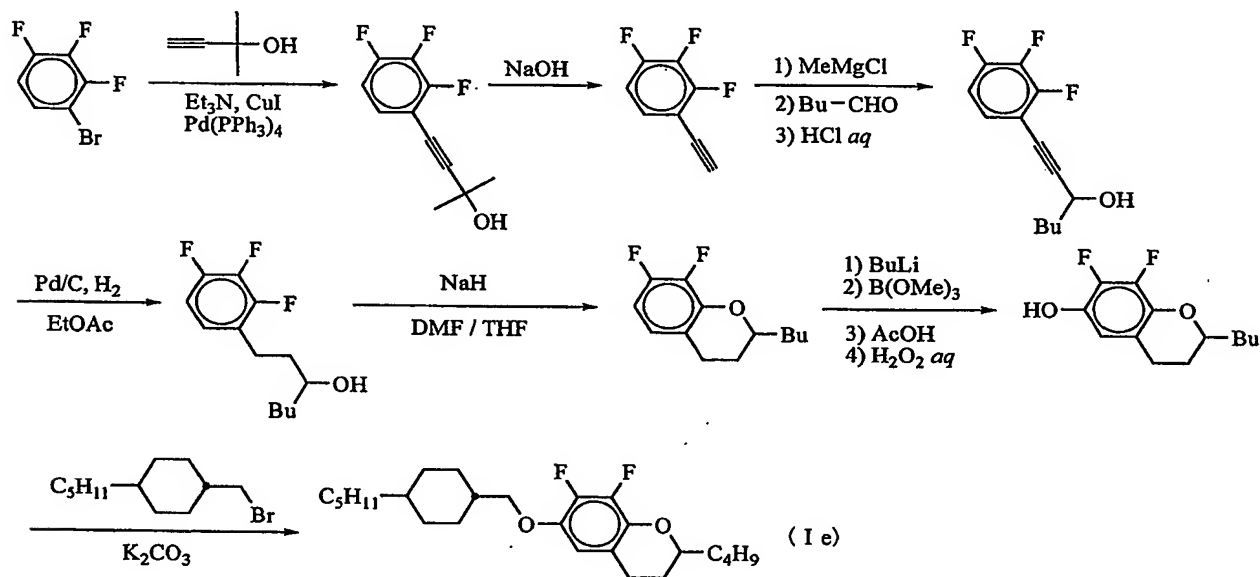
ネマチック相－等方性液体相転移温度 ( $T_{N-I}$ ): 114.5°C

誘電率異方性 ( $\Delta \epsilon$ ): -0.60

屈折率異方性 ( $\Delta n$ ): 0.105

特許文献 3 記載の式 (R-3) で表される化合物を含有する液晶組成物 (N-3) は、実施例 3 記載の (M-1) と比べ、誘電率異方性の絶対値は大きいものの、屈折率異方性がかなり大きくなった。

(実施例 4) 2-ブチル-7,8-ジフルオロ-6-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシルメトキシ)クロマン(Ie)の合成



(4-1) 1-(3-メチル-3-ヒドロキシ-1-ブチニル)-2,3,4-トリフルオロベンゼンの合成

窒素置換下、2,3,4-トリフルオロプロモベンゼン 247 g を DMF 740 mL に溶解し、トリエチルアミン 247 mL、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0) 3.7 g 及びよう化銅(I) 4.4 g を加えて 70°C に加熱した。3-メチル-1-ブチン-3-



オール 108 g を 1 時間かけて加え、室温で 2 時間、50℃で 1 時間、60℃で 30 分、80℃で 2 時間攪拌した。水 500 mL を加えて室温まで放冷し、濃塩酸 200 mL を加えた。これを酢酸エチルで 2 回抽出し、抽出物と有機層を合わせて水、飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、残渣を減圧蒸留 (78 – 84℃ / 0.65 – 0.70 mmHg) で精製し、黄色固体として 1-(3-メチル-3-ヒドロキシ-1-ブチニル)-2,3,4-トリフルオロベンゼン 229 g を得た。

#### (4-2) 1-エチニル-2,3,4-トリフルオロベンゼンの合成

1-(3-メチル-3-ヒドロキシ-1-ブチニル)-2,3,4-トリフルオロベンゼン 229 g に水酸化ナトリウム 23 g を加えて 120℃で 1 時間攪拌し、常圧蒸留装置により生成するアセトン留去した。これを減圧蒸留 (101 – 108℃ / 34 kPa (256 mmHg)) により精製し、ほぼ無色油状物質として 1-エチニル-2,3,4-トリフルオロベンゼン 110 g を得た。

#### (4-3) 1-(3-ヒドロキシ-1-ヘプチニル)-2,3,4-トリフルオロベンゼンの合成

窒素置換下、1-エチニル-2,3,4-トリフルオロベンゼン 110 g を THF 440 mL に溶解した。氷冷下、臭化メチルマグネシウム (1.0 M in Toluene / THF = 4 / 1) 846 mL を 1 時間かけて滴下し、そのまま 30 分攪拌した。ペンタナール 72.8 g を 1 時間かけて滴下し、室温まで昇温して 1 時間攪拌した。反応溶液を氷 300 g / 濃塩酸 300 mL にあけてしばらく攪拌し、有機層を分取し、水層をトルエンで抽出した。抽出物と有機層を合わせ、水、飽和食塩水で洗浄して無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去して褐色油状物質を得た。これをカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、トルエン) で精製し、赤褐色油状物質として 1-(3-ヒドロキシ-1-ヘプチニル)-2,3,4-トリフルオロベンゼン 183 g を得た。

#### (4-4) 1-(3-ヒドロキシヘプチル)-2,3,4-トリフルオロベンゼンの合成

1-(3-ヒドロキシ-1-ヘプチニル)-2,3,4-トリフルオロベンゼン 183 g を酢酸エチル 730 mL に溶解し、5%パラジウム炭素 (50%含水品) 9 g を加えて水素圧 0.4 MPa で 6 時間攪拌した。触媒をろ過により除き (セルロース使用)、溶媒を減圧留去して淡黄色固体として 1-(3-ヒドロキシヘプチル)-2,3,4-トリフルオロベンゼン 170 g を得た。

#### (4-5) 2-ブチル-7,8-ジフルオロクロマンの合成

窒素置換下、水素化ナトリウム 28.6 g を THF 160 mL 及び DMF 160 mL に懸濁した。1-(3-ヒドロキシヘプチル)-2,3,4-トリフルオロベンゼン 170 g の THF (160 mL) 溶液を少量滴下し、DMF 160 mL を加えて 55°C まで加熱した。自己発熱の開始を確認し、残りの溶液を 1 時間かけて滴下し、50°C で 30 分撹拌した。反応溶液を水にあげ、濃塩酸を加えて有機層を分取した。水層をヘキサンで抽出し、有機層を合わせて水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去して薄褐色油状物質 170 g を得た。これをカラムクロマトグラフィー（シリカゲル、ヘキサン）、減圧蒸留（70–126°C/3 mmHg）、カラムクロマトグラフィー（シリカゲル、ヘキサン）で精製し、ほぼ無色油状物質として 2-ブチル-7,8-ジフルオロクロマン 85 g を得た。

#### (4-6) 2-ブチル-7,8-ジフルオロクロマン-2-オール<sup>1</sup>の合成

窒素置換下、2-ブチル-7,8-ジフルオロクロマン 85 g を THF 340 mL に溶解した。-70°C に冷却後、ブチルリチウム（1.59 M in hexane）236 mL を 30 分かけて滴下し、その後 -50°C から -60°C で 30 分撹拌した。ほう酸トリメチル 43 g を 30 分かけて滴下し、0°C までゆっくり昇温した。酢酸 32 mL を 10 分かけて滴下し、10 分撹拌後 30% 過酸化水素水溶液を 30 分かけて滴下し、そのまま 1 時間撹拌した。水 200 mL を加えて有機層を分取し、水層を酢酸エチルで抽出した。抽出物と有機層を合わせ、水、飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去して淡黄色油状物質 101 g を得た。これをカラムクロマトグラフィー（シリカゲル、ヘキサン→ヘキサン/酢酸エチル）で精製し、淡黄色油状物質として 2-ブチル-7,8-ジフルオロクロマン-2-オール 40 g を得た。

#### (4-7) 2-ブチル-7,8-ジフルオロ-6-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシルメトキシ)クロマン<sup>1</sup>(Ie)の合成

2-ブチル-7,8-ジフルオロクロマン-2-オール 20.5 g を DMF 70 mL に溶解し、ブromo-トランス-4-ペンチルシクロヘキシルメタン 25.1 g 及び無水炭酸カリウム 11.7 g を加えて 1 時間加熱還流した。反応溶液を 10% 塩酸にあげてしばらく撹拌し、トルエンで抽出した。有機層を 10% 塩酸 2 回、水、5% 水酸化ナトリウム水溶液 2 回、水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 2 回、飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、得られた褐色油状物質を

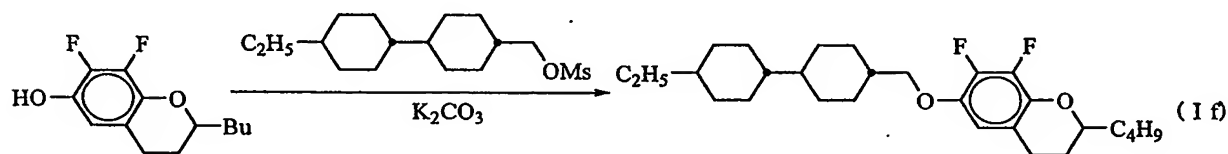
カラムクロマトグラフィー（シリカゲル、ヘキサン）、再結晶（アセトン／メタノール）、減圧蒸留（227℃／0.6 mmHg）、カラムクロマトグラフィー（シリカゲル、ヘキサン／トルエン）、再結晶（アセトン／メタノール）、再結晶（アセトン／メタノール）により精製し、無色結晶として 2-ブチル・7,8-ジフルオロ・6-(トランス・4-ペンチルシクロヘキシルメトキシ)クロマン(Ie) 8.8 g を得た。

MS  $m/z$ : 408 ( $M^+$ ), 55 (100)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$  (ppm): 0.88 (t,  $J = 6.8$  Hz, 3 H), 0.93 (t,  $J = 6.8$  Hz, 3 H), 0.9 – 2.1 (m, 26 H), 2.6 – 2.8 (m, 2 H), 3.73 (d,  $J = 6.4$  Hz, 2 H), 3.9 – 4.0 (m, 1 H), 6.38 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1 H)

(実施例 5) 2-ブトキシ・7,8-ジフルオロ・6-(トランス・4-(トランス・4-エチルシクロヘキシル)シクロヘキシルメトキシ)クロマン(If)の合成



2-ブチル・7,8-ジフルオロクロマン・2-オール 20.5 g を DMF 70 mL に溶解し、メタンスルホン酸 4-(トランス・4-エチルシクロヘキシル)シクロヘキシルメチル 25 g 及び無水炭酸カリウム 11.4 g を加えて 3 時間加熱還流した。反応溶液を 10% 塩酸にあけてしばらく攪拌し、トルエンで抽出した。有機層を 10% 塩酸 2 回、水、5% 水酸化ナトリウム水溶液 2 回、水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 2 回、飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、得られた褐色固体をカラムクロマトグラフィー（シリカゲル、ヘキサン／トルエン）、再結晶（ヘキサン）、再結晶（アセトン）、再結晶（アセトン）により精製し、無色結晶として 2-ブトキシ・7,8-ジフルオロ・6-(トランス・4-(トランス・4-エチルシクロヘキシル)シクロヘキシルメトキシ)クロマン(If) 14.7 g を得た。

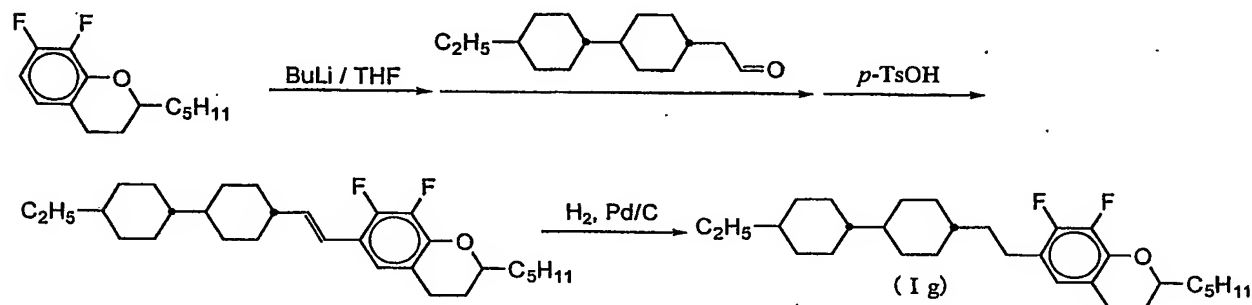
MS  $m/z$ : 448 ( $M^+$ ), 242 (100)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$  (ppm): 0.86 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3 H), 0.93 (t,  $J = 6.8$  Hz, 3 H), 0.8 – 2.1 (m, 30 H),

2.6 – 2.8 (m, 2 H), 3.72 (d,  $J = 6.4$  Hz, 2 H), 3.9 – 4.0 (m, 1 H), 6.38 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1 H)

(実施例 6) 6-[2-(トランス-4'-エチルビスクロヘキシル-トランス-4-イル)エチル]-7,8-ジフルオロ-2-ペンチルクロマン(Ig)の合成



(6-1) 6-[2-(トランス-4'-エチルビスクロヘキシル-トランス-4-イル)ビニル]-7,8-ジフルオロ-2-ペンチルクロマンの合成

7,8-ジフルオロ-2-ペンチルクロマン 30 g の THF (120 ml) 溶液に  $-78^{\circ}\text{C}$  でブチルリチウム/ヘキサン溶液 (90 ml, 0.14 mol) を滴下した。 $-50^{\circ}\text{C}$  で 5 時間攪拌し、トランス-4-エチルビスクロヘキシル-4-イルアセトアルデヒド 35 g の THF (70 ml) 溶液を滴下した。2 時間かけて  $0^{\circ}\text{C}$  まで昇温し、3M 塩酸を加えた。酢酸エチルで抽出した (2 回)。抽出物と有機層を合わせ、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、黄色の固体 77 g を得た。粗生成物は精製せずに次の反応に使用した。

粗精製物 (77 g) のトルエン (150 ml) 溶液に、*p*-トルエンスルホン酸一水和物 3.5 g を加えた。水分離器から留出する水がなくなるまで加熱還流した (約 3 時間)。反応液を放冷し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えた。水層をトルエンで抽出した。飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。濃縮し茶色の粉末を得た。カラムクロマトグラフィー (アルミナ、ヘキサン) により精製し、6-[2-(トランス-4'-エチルビスクロヘキシル-トランス-4-イル)ビニル]-7,8-ジフルオロ-2-ペンチルクロマン 55 g を微黄色粉末として得た。

(6-1) 6-[2-(トランス-4'-エチルビスクロヘキシル-トランス-4-イル)エチル]-7,8-ジフルオロ-2-ペンチルクロマン(Ig)の合成

6-[2-(トランス-4'-エチルビシクロヘキシル-トランス-4-イル)ビニル]-7,8-ジフルオロ-2-ペンチルクロマン 75 g の THF/エタノール溶液 (350 ml/350 ml) に、5% パラジウム炭素(50% 含水品) 3.5 g を加え、水素圧下(0.5 MPa)、室温で 5 時間攪拌した。反応液を濾過(セライト使用)した後、溶媒を留去し、得られた微黄色粉末をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、ヘキサン)、再結晶 2 回(アセトン)により精製し、6-[2-(トランス-4'-エチルビシクロヘキシル-トランス-4-イル)エチル]-7,8-ジフルオロ-2-ペンチルクロマン(Ig) 30 g を白色の粉末として得た。

MS  $m/z$ : 389 ( $M^+$ )

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$  (ppm): 0.77-1.08 (m, 10H), 0.86 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H), 0.91 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3H), 1.14-1.22 (m, 3H), 1.26 (s, 1H), 1.30-1.37 (m, 4H), 1.39-1.46 (m, 3H), 1.51-1.83 (m, 12H), 1.96-2.10 (m, 1H), 2.53 (t,  $J = 7.8$  Hz, 2H), 2.66-2.82 (m, 2H), 3.98-4.01 (m, 1H), 6.55 (d,  $J = 6.8$  Hz, 1H)

#### (実施例 7) 液晶組成物の調製(2)

実施例 3 で調製したホスト液晶組成物(H) 90% と実施例 4 で得られた式(I e) で表される化合物 10% からなる液晶組成物(M-2) を調製した。この組成物の物性値は以下の通りである。

ネマチック相-等方性液体相転移温度 ( $T_{N-I}$ ): 93.4°C

誘電率異方性( $\Delta \epsilon$ ): -0.63

屈折率異方性( $\Delta n$ ): 0.095

#### (実施例 8) 液晶組成物の調製(3)

実施例 3 で調製したホスト液晶組成物(H) 90% と実施例 5 で得られた式(I f) で表される化合物 10% からなる液晶組成物(M-3) を調製した。この組成物の物性値は以下の通りである。

ネマチック相-等方性液体相転移温度 ( $T_{N-I}$ ): 104.2°C

誘電率異方性( $\Delta \epsilon$ ): -0.60

屈折率異方性( $\Delta n$ ): 0.097

#### (実施例 9) 液晶組成物の調製(4)

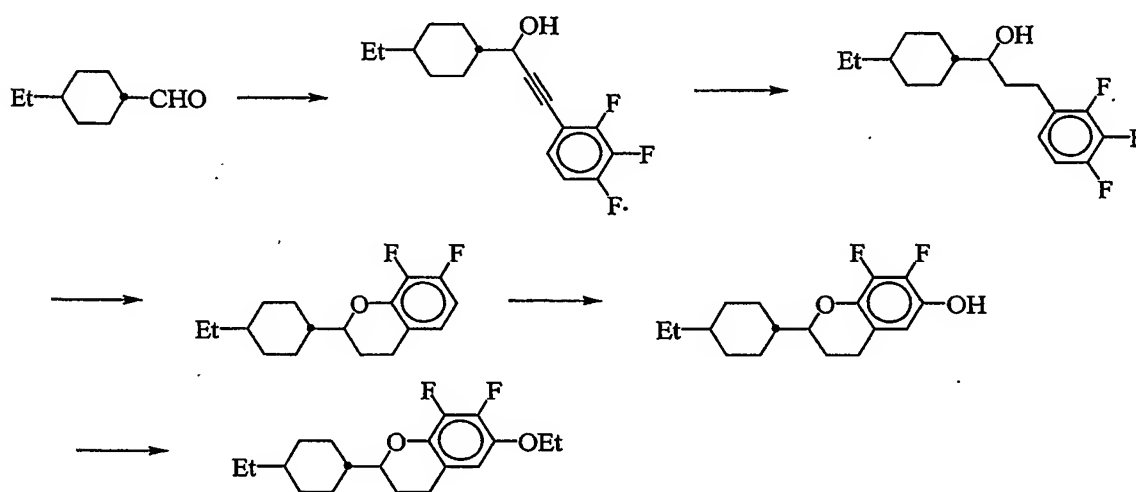
実施例 3 で調製したホスト液晶組成物 (H) 90% と実施例 6 で得られた式 (I g) で表される化合物 10% からなる液晶組成物 (M-4) を調製した。この組成物の物性値は以下の通りである。

ネマチック相－等方性液体相転移温度 ( $T_{N-I}$ ): 104.8°C

誘電率異方性( $\Delta \epsilon$ ): -0.43

屈折率異方性( $\Delta n$ ): 0.097

(実施例 10) 6-エトキシ-2-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)-7,8-ジフルオロクロマンの合成



2,3,4-トリフルオロフェニルアセチレン (20 g) のテトラヒドロフラン (THF) (100 ml) 溶液に、0°C で、1.5 M 臭化メチルマグネシウム・THF 溶液 (93 ml) を滴下し、1 時間攪拌した。これに、トランス-4-エチルシクロヘキサンカルボアルデヒド (18 g) の THF (50 ml) 溶液を滴下し、1 時間攪拌した。反応液を 5% 塩酸にあけ、酢酸エチルで抽出後、濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン: 酢酸エチル=9:1) で精製し、1-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)-3-(2,3,4-トリフルオロフェニル)-2-プロピン-1-オール (38 g) を得た。

1-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)-3-(2,3,4-トリフルオロフェニル)-2-プロピン-1-オール (38 g)、5%パラジウム－炭素 (50%含水、2 g) の酢酸エチル 200 ml 混合液を、室温で、水素 4 気圧下で 4 時間攪拌した。パラジウム－炭素をセライトでろ過し、ろ液を濃縮して、1-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)-3-(2,3,4-

トリフルオロフェニル)-1-プロパノール (38 g) を得た。

水素化ナトリウム (40%油性、7 g) をヘキサンで洗った後、ジメチルホルムアミド (DMF) (200 ml) を加えた。これに、40℃で、1-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)-3-(2,3,4-トリフルオロフェニル)-1-プロパノール (38 g) の DMF (50 ml) 溶液を1時間かけて滴下した後、さらに3時間攪拌した。反応液を5%塩酸にあけ、ヘキサンで抽出後、濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン) で精製し、2-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)-7,8-ジフルオロクロマン (28 g) を得た。

2-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)-7,8-ジフルオロクロマン (28 g) の THF (150 ml) 溶液に、-60℃で1.6 M ブチルリチウム-ヘキサン溶液 (65 ml) を滴下し、-50℃で2時間攪拌した。これにホウ酸トリメチル (15 g) を滴下し、30分攪拌後、2時間かけて、0℃まで昇温した。これに、酢酸 (10 ml) を加え、20分攪拌後、30%過酸化水素水溶液 (20 ml) をゆっくりと加え、1時間攪拌した。水 (100 ml) を加え、酢酸エチルで抽出後、濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン：酢酸エチル=4：1) で精製し、2-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)-7,8-ジフルオロ-6-ヒドロキシクロマン (28 g) を得た。

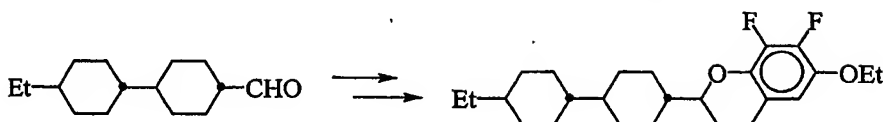
2-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)-7,8-ジフルオロ-6-ヒドロキシクロマン (28 g)、ヨードエタン (25 g)、無水炭酸カリウム (15 g) の DMF (100 ml) 懸濁液を2時間加熱還流した。反応液を反応液を5%塩酸にあけ、トルエンで抽出後、濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン：酢酸エチル=9：1) で精製し、6-エトキシ-2-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)-7,8-ジフルオロクロマン (30 g) を得た。さらに、アセトンから再結晶し、純品 26 g を得た。

融点 90℃

$^1\text{H}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6.37 (dd,  $J = 8.3$  and  $2.0$  Hz, 1 H), 3.99 (q,  $J = 7.1$  Hz, 2 H), 3.70 (ddd,  $J = 10.0$ ,  $6.5$  and  $2.2$  Hz, 1 H), 2.6-2.8 (m, 2 H), 1.93-2.05 (m, 2 H), 1.65-1.85 (m, 4 H), 1.5-1.65 (m, 1 H), 1.38 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3 H), 1.05-1.24 (m, 5 H), 0.82-0.95 (m, 2 H), 0.85 (t,  $J = 7.6$  Hz, 3 H)

(実施例 11) 6-エトキシ-2-[トランス-4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)シ

クロヘキシル]-7,8-ジフルオロクロマンの合成

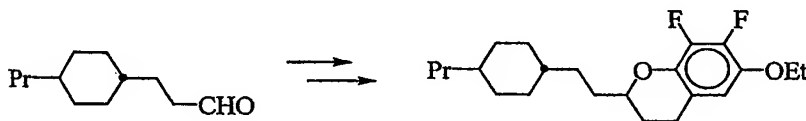


6-エトキシ-2-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)-7,8-ジフルオロクロマンの合成と同様にして、トランス-4-エチルシクロヘキサンカルボアルデヒドの代わりに、トランス,トランス-4'-エチルビスシクロヘキシル-4-カルボアルデヒドを用いて、6-エトキシ-2-[トランス-4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)シクロヘキシル]-7,8-ジフルオロクロマンを合成した。

相転移温度 Cr 147 N 162 I

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$   $\delta$  6.37 (broad dd,  $J = 8.3$  and  $1.7$  Hz, 1 H), 3.99 (q,  $J = 7.1$  Hz, 2 H), 3.69 (ddd,  $J = 9.8, 6.6$  and  $2.0$  Hz, 1 H), 2.6-2.8 (m, 2 H), 1.9-2.1 (m, 2 H), 1.65-1.85 (m, 6 H), 1.48-1.60 (m, 1 H), 1.37 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3 H), 0.75-1.25 (m, 15 H), 0.84 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3 H)

(実施例 1 2) 6-エトキシ-7,8-ジフルオロ-2-[2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)エチル]クロマンの合成



6-エトキシ-2-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)-7,8-ジフルオロクロマンの合成と同様にして、トランス-4-エチルシクロヘキサンカルボアルデヒドの代わりに、3-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)プロパナールを用いて、6-エトキシ-7,8-ジフルオロ-2-[2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)エチル]クロマンを合成した。

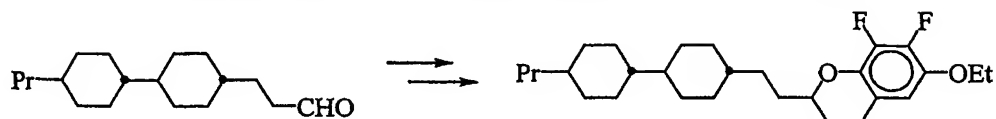
融点  $77^\circ\text{C}$

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$   $\delta$  6.38 (dd,  $J = 8.4$  and  $2.0$  Hz, 1 H), 3.99 (q,  $J = 7.1$  Hz, 2 H), 3.88-3.96 (m, 1 H), 2.6-2.8 (m, 2 H), 1.94-2.02 (m, 1 H), 1.55-1.85 (m, 7 H), 1.38 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3 H), 1.00-1.45 (m, 8 H), 0.85 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3 H), 0.8-0.95 (m, 4 H)

(実施例 1 3) 6-エトキシ-7,8-ジフルオロ-2-[2-[トランス-4-(トランス-4-プロピ



ルシクロヘキシル)シクロヘキシル]エチル]クロマンの合成



6-エトキシ-2-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)-7,8-ジフルオロクロマンの合成と同様にして、トランス-4-エチルシクロヘキサンカルボアルデヒドの代わりに、3-(トランス,トランス-4'-プロピルビスシクロヘキサン-4-イル)プロパナールを用いて、6-エトキシ-7,8-ジフルオロ-2-[2-[トランス-4-(トランス-4'-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル]エチル]クロマンを合成した。

相転移温度 Cr 126 N 160 I

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$   $\delta$  6.37 (broad dd,  $J = 8.3$  and  $1.8$  Hz, 1 H), 3.99 (q,  $J = 6.9$  Hz, 2 H), 3.88-3.96 (m, 1 H), 2.6-2.8 (m, 2 H), 1.93-2.03 (m, 1 H), 1.55-1.85 (m, 11 H), 1.78 (t,  $J = 6.9$  Hz, 3 H), 1.2-1.45 (m, 8 H), 0.84 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3 H), 0.75-1.05 (m, 10 H)

#### (実施例 1 4) 液晶組成物の調製(5)

実施例 3 で調製したホスト液晶組成物 (H) 90% と実施例 4 で得られた式 (I e) で表される化合物 10% からなる液晶組成物 (M-5) を調製した。この組成物の物性値は以下の通りである。

ネマチック相－等方性液体相転移温度 ( $T_{\text{N-I}}$ ): 93.4°C

誘電率異方性( $\Delta \epsilon$ ): -0.63

屈折率異方性( $\Delta n$ ): 0.095

#### (実施例 1 5) 液晶組成物の調製(6)

実施例 3 で調製したホスト液晶組成物 (H) 90% と実施例 5 で得られた式 (I f) で表される化合物 10% からなる液晶組成物 (M-6) を調製した。この組成物の物性値は以下の通りである。

ネマチック相－等方性液体相転移温度 ( $T_{\text{N-I}}$ ): 104.2°C

誘電率異方性( $\Delta \epsilon$ ): -0.60

屈折率異方性( $\Delta n$ ): 0.097

#### (実施例 1 6) 液晶組成物の調製(7)

実施例 3 で調製したホスト液晶組成物 (H) 90% と実施例 6 で得られた式 (I

g) で表される化合物 10% からなる液晶組成物 (M-7) を調製した。この組成物の物性値は以下の通りである。

ネマチック相－等方性液体相転移温度 ( $T_{N-I}$ ) : 104.8°C

誘電率異方性( $\Delta \epsilon$ ) : -0.43

屈折率異方性( $\Delta n$ ) : 0.097

(実施例 17) 液晶組成物の調製(8)

実施例 3 で調製したホスト液晶組成物(H)90%と実施例 6 で得られた(Ig)10%からなる液晶組成物(M-8)を調製した。この組成物の物性値は以下の通りである。

ネマチック相－等方性液体相転移温度 ( $T_{N-I}$ ) : 104.8°C

誘電率異方性( $\Delta \epsilon$ ) : -0.43

屈折率異方性( $\Delta n$ ) : 0.097

以下の表に、本願発明の液晶組成物の物性値を記載する。

表 1. 本願発明の化合物の物性

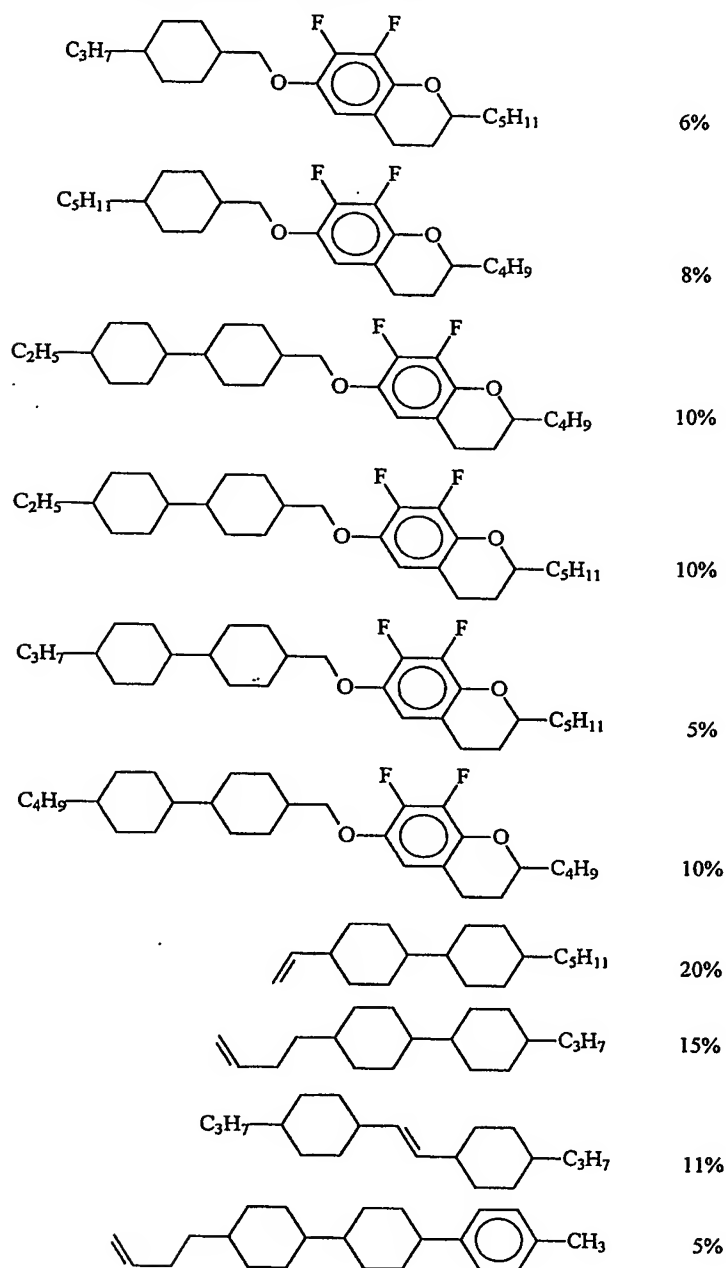
化合物	$T_{N-I}$ (°C)	$\Delta \epsilon$	$\Delta n$
ホスト液晶組成物 (H)	103.2	0.03	0.099
実施例 1 (M-1)	109.0	-0.52	0.098
実施例 4 (M-2)	93.4	-0.63	0.095
実施例 5 (M-3)	104.2	-0.60	0.097
実施例 6 (M-4)	104.8	-0.44	0.097
実施例 10 (M-5)	102.0	-0.77	0.096
実施例 11 (M-6)	103.4	-0.71	0.098
実施例 12 (M-7)	101.4	-0.73	0.097
実施例 13 (M-8)	103.5	-0.57	0.098
比較例 1 (N-1)	109.6	-0.42	0.100
比較例 2 (N-2)	109.4	-0.22	0.099
比較例 3 (N-3)	110.6	-0.37	0.111

この表より、本願発明のクロマン系化合物を用いた液晶組成物である (M-1) から (M-8) は、負の絶対値の大きい誘電率異方性を有し、屈折率異方性も小さいことがわかる。これに対して、2,3-ジフルオロフェニレン基を有する比較例 1 の液晶組成物 (N-1) は、誘電率異方性の絶対値が小さく、屈折率異方性も

やや小さいことがわかる。又、7,8-ジフルオロテトラリン系の化合物を用いた比較例2の液晶組成物(N-2)は誘電率異方性の絶対値が小さく、1,7,8-トリフルオロナフタレン系の化合物を用いた比較例3の液晶組成物(N-3)は誘電率異方性の絶対値は比較的大きいものの、屈折率異方性がかなり大きくなった。

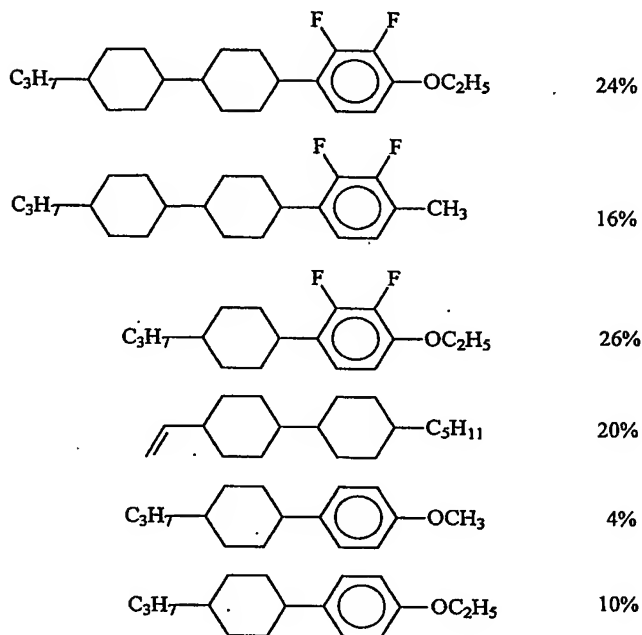
(実施例 18) 液晶組成物の調製(9)

複数の一般式（１）で表される化合物を用いた液晶組成物として以下の式で表される液晶組成物を調製した。



実施例 18 の特性は、 $T_{N-I}$ : 84°C、 $\Delta n$ : 0.068、 $\Delta \epsilon$ : -3.2 であった。  
又、比較例として、一般式 (1) を含まない化合物に置換した比較例 4 を調製した。

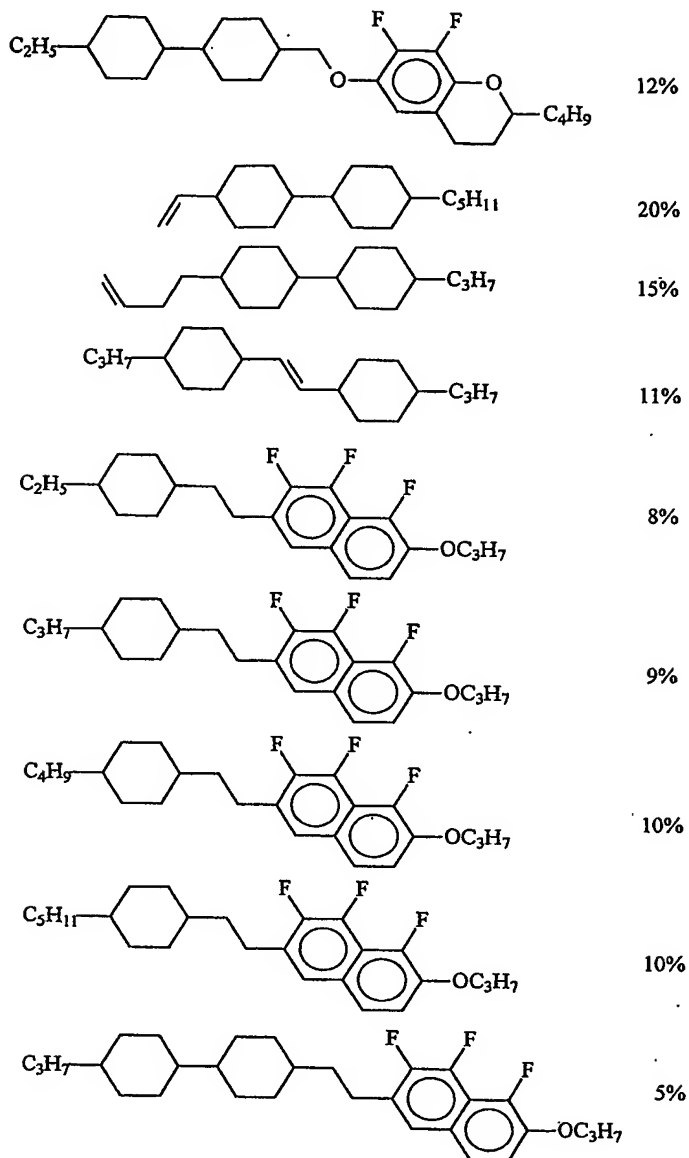
(比較例 4)



比較例 4 の特性は、 $T_{N-I}$ : 59°C、 $\Delta n$ : 0.076、 $\Delta \epsilon$ : -2.8 であった。  
実施例 18 の液晶組成物は、小さい  $\Delta n$  と絶対値の大きい負の  $\Delta \epsilon$  を有することがわかる。この液晶組成物を用いて優れた表示品位を有する液晶表示素子を作製することができた。

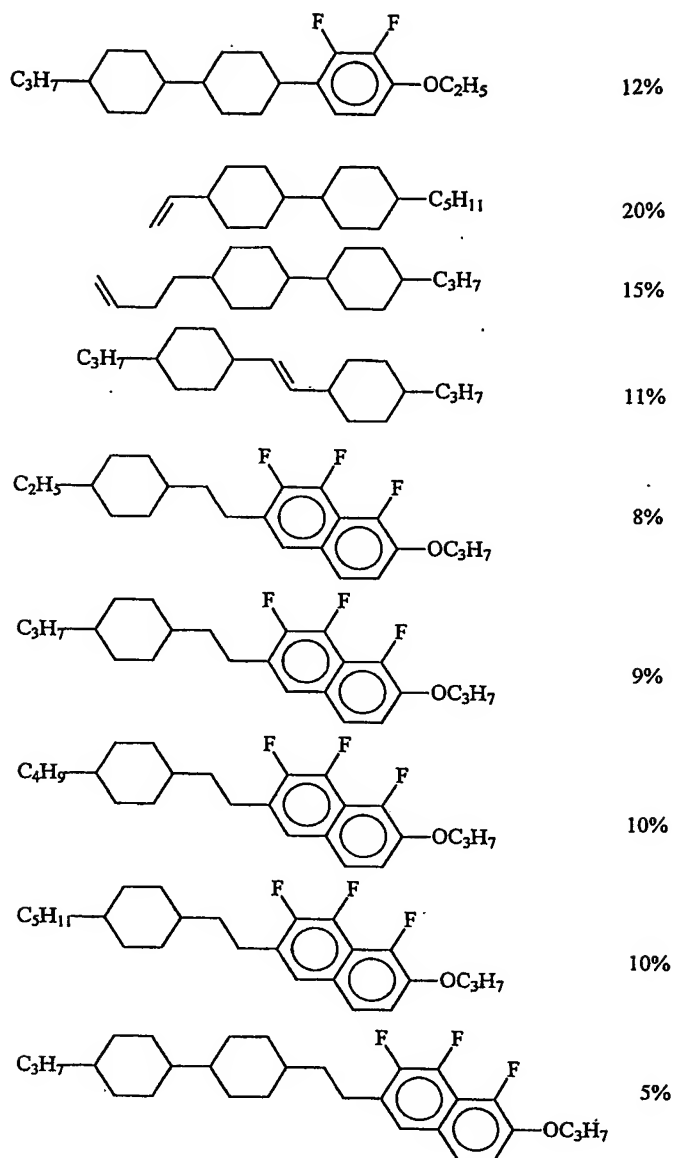
(実施例 19) 液晶組成物の調製(10)

以下の式で表される液晶組成物を調製した。



実施例 19 の特性は、 $T_{NI}$ : 80 °C、 $\Delta n$ : 0.087、 $\Delta \epsilon$ : -4.0 であった。  
 当該液晶組成物を用いて表示品位の優れた液晶表示素子を作製することができた。  
 (比較例 5)

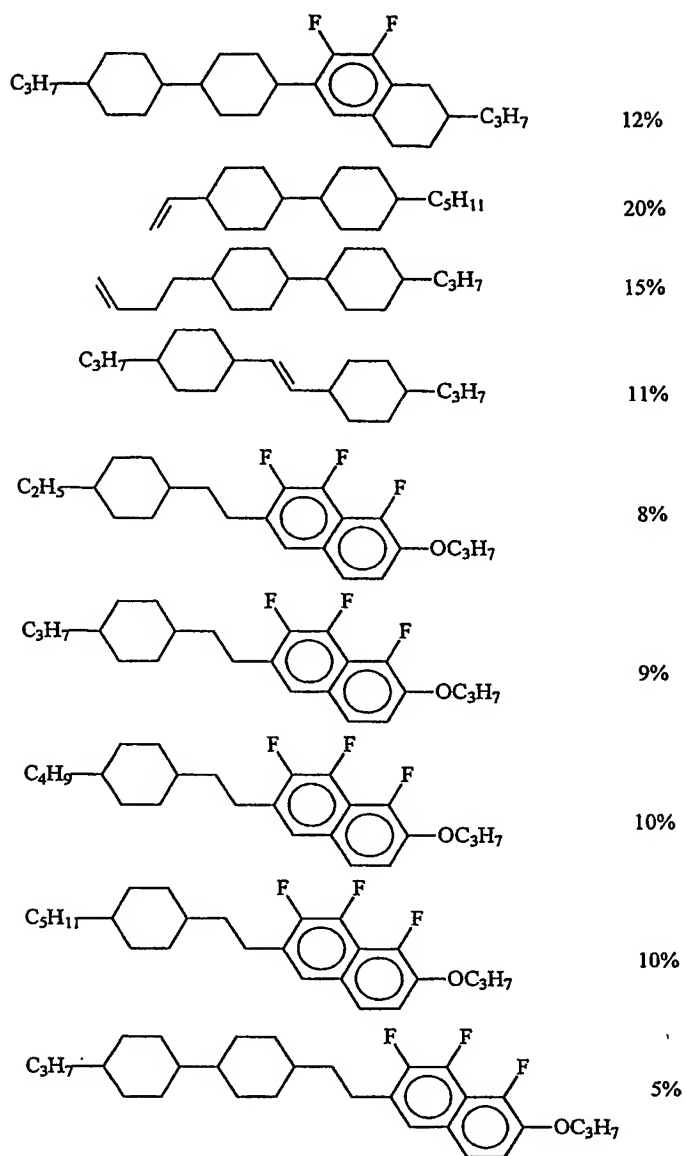
実施例 19 の液晶組成物において一般式 (1) で表される化合物を類似の化合物に置換した比較例 5 を調製した。



比較例 5 の特性は、 $T_{N-I}$  :  $82^{\circ}\text{C}$ 、 $\Delta n$  :  $0.090$ 、 $\Delta \epsilon$  :  $-3.7$  であり、実施例 19 の液晶組成物より、 $\Delta n$  が増大し  $\Delta \epsilon$  の絶対値が減少してしまった。

(比較例 6)

さらに、実施例 19 の液晶組成物において一般式 (1) で表される化合物を、テトラヒドロナフタレン環を有する類似の化合物に置換した比較例 6 を調製した。



比較例 6 の特性は、 $T_{N-I}$  : 81 °C、 $\Delta n$  : 0.089、 $\Delta \epsilon$  : -3.1 であった。

比較例 6 の液晶組成物は、さらに  $\Delta \epsilon$  の絶対値が減少した。

#### (実施例 20) 液晶組成物の調製(11)

以下の式で表される液晶組成物を調製した。

	8%
	4%
	20%
	15%
	11%
	8%
	7%
	5%
	5%
	5%
	12%

実施例 20 の特性は、 $T_{NI}$ : 82°C、 $\Delta n$ : 0.081、 $\Delta \epsilon$ : -3.3 であった。

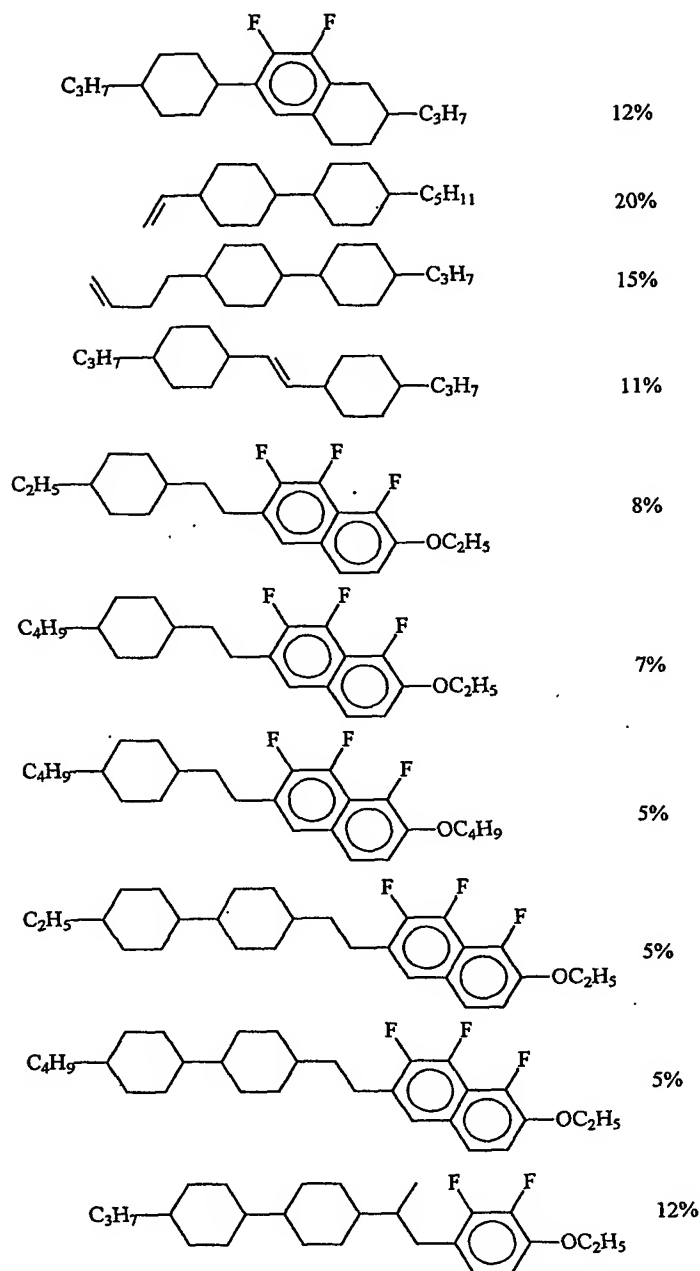
当該液晶組成物を用いて表示品位の優れた液晶表示素子を作製することができた。

(比較例 7)

比較例として、実施例 20 の液晶組成物において一般式 (1) で表される化合



物をテトラヒドロナフタレン環を有する類似の化合物に置換した比較例 7 を調製した。

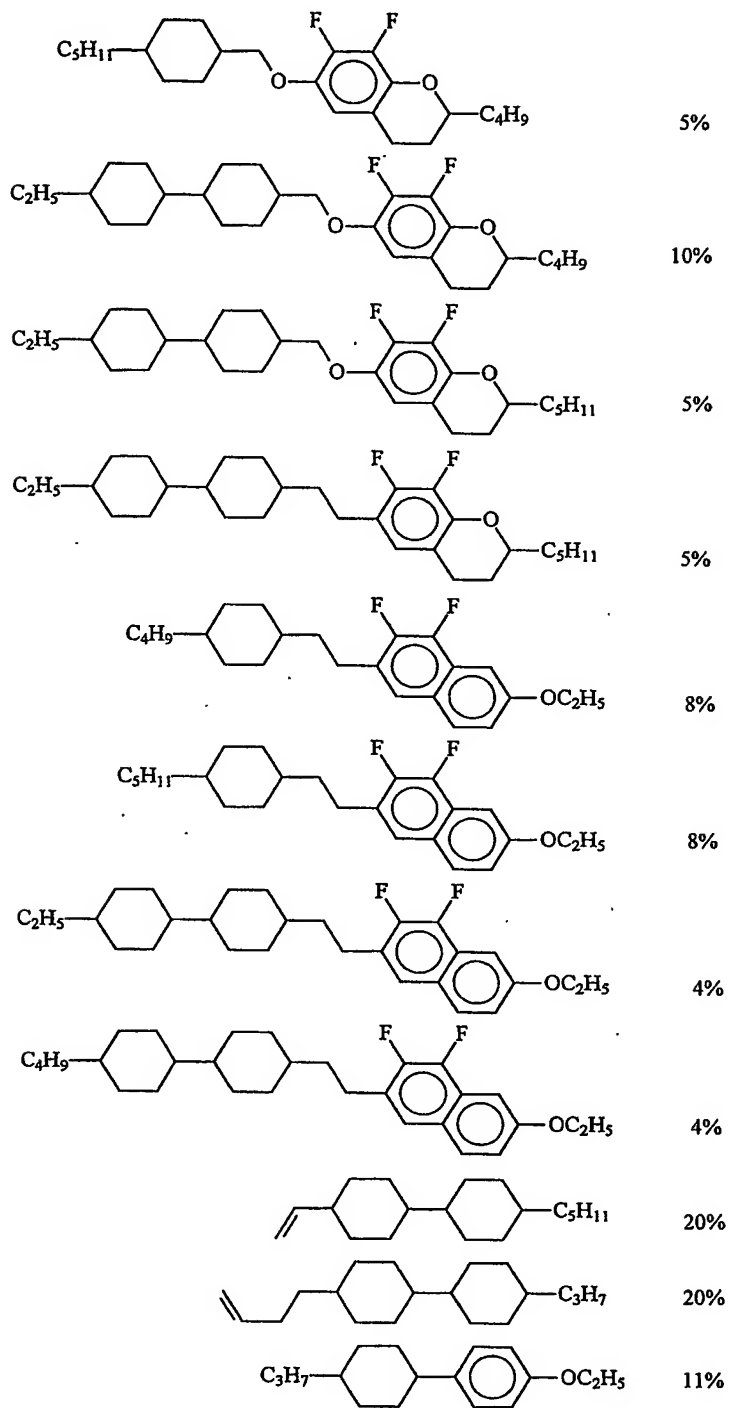


を調製した。比較例 7 の特性は、 $T_{N1}$ : 79℃、 $\Delta n$ : 0.084、 $\Delta \epsilon$ : -2.8であった。

実施例 20 と比較して  $\Delta \epsilon$  の絶対値がかなり減少していることが分かる。

(実施例 21) 液晶組成物の調製(12)

以下の式で表される液晶組成物を調製した。

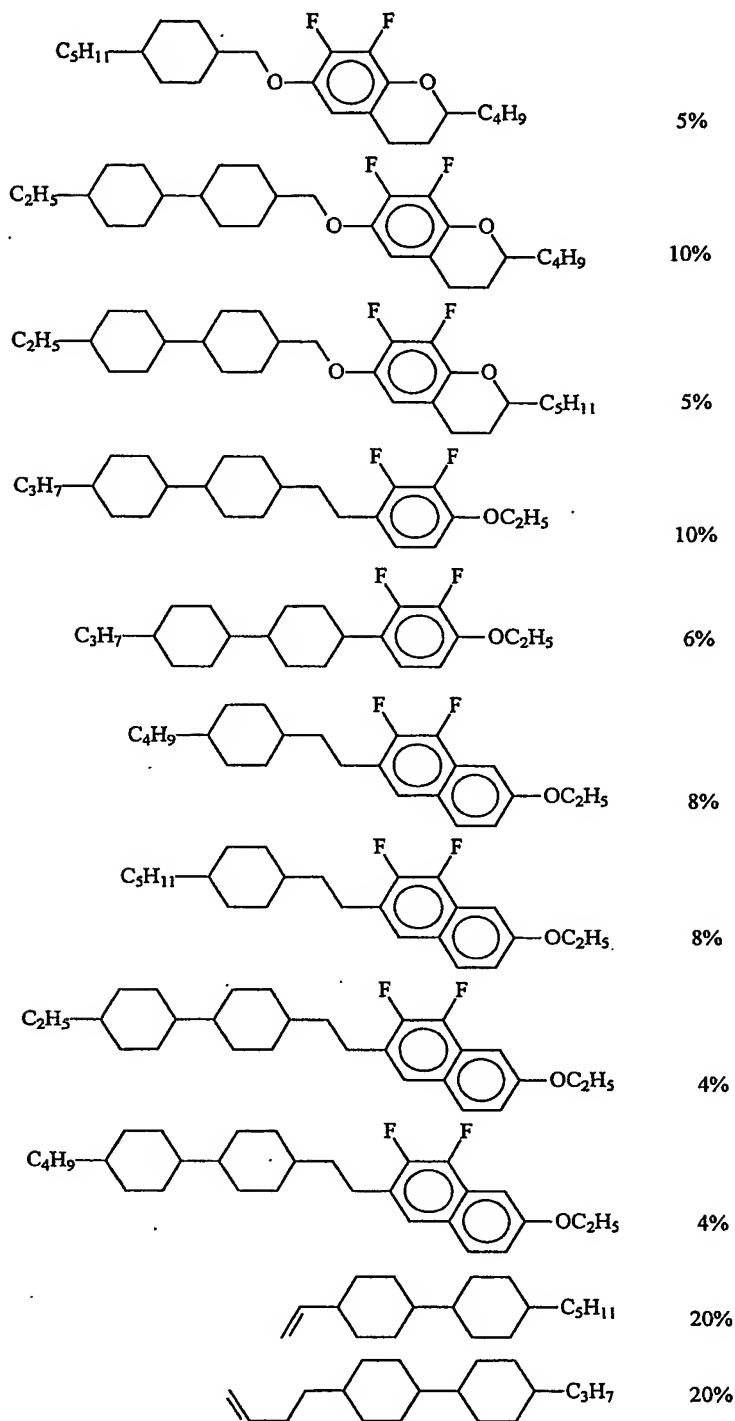


実施例 2 1 の液晶組成物の特性は、 $T_{N-I}$ : 80℃、 $\Delta n$ : 0.081、 $\Delta \epsilon$ : -3.3であった。

(実施例 2 2) 液晶組成物の調製(1 3)

## 51

以下の式で表される液晶組成物を調製した。

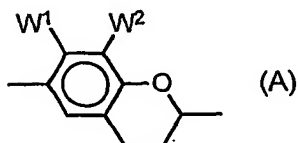


実施例 22 の特性は、 $T_{NI}$ : 92℃、 $\Delta n$ : 0.083、 $\Delta \epsilon$ : -3.7 であった。

実施例 19 から 22 に記載の液晶組成物を用いて優れた表示品位を有する液晶表示素子を作製することができた。

## 請求の範囲

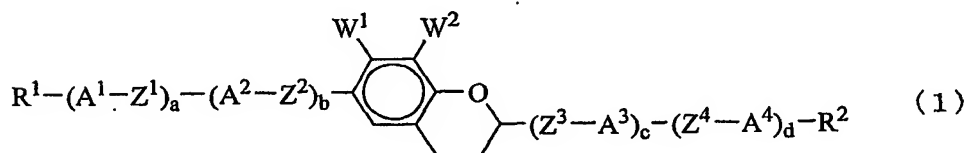
1. 一对の基板に液晶組成物を挟持した構造を有し、少なくとも配向制御層、透明電極及び偏光板を備えた液晶表示素子において、前記の液晶組成物が少なくとも一種の、一般式 (A)



(式中、W<sup>1</sup> 及び W<sup>2</sup> はそれぞれ独立的にフッ素原子、塩素原子、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{OCF}_3$  又は  $-\text{OCF}_2\text{H}$  を表す。) で表される部分構造を有する液晶化合物を含有し、液晶組成物の誘電率異方性が負であることを特徴とする液晶表示素子。

2. 請求項 1 記載の液晶表示素子であって、W<sup>1</sup> 及び W<sup>2</sup> がフッ素原子を表す。

3. 一般式 (1)



(式中、R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は各々独立的に水素原子、炭素数 1 から 12 のアルキル基又は炭素数 2 から 12 のアルケニル基を表し、これらの基中に存在する 1 個の CH<sub>2</sub> 基又は隣接していない 2 個以上の CH<sub>2</sub> 基は酸素原子又は硫黄原子に置換されても良く、又、これらの基中に存在する 1 個又は 2 個以上の水素原子はフッ素原子又は塩素原子に置換されても良く、

A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup> 及び A<sup>4</sup> はそれぞれ独立的にトランス-1,4-シクロヘキシレン基(この基中に存在する 1 個の CH<sub>2</sub> 基又は隣接していない 2 個の CH<sub>2</sub> 基は酸素原子又は硫黄原子に置換されても良い。)、1,4-フェニレン基(この基中に存在する 1 個又は 2 個以上の CH 基は窒素原子に置換されても良い。)、1,4-シクロヘキセニレン基、1,4-ビスクロ[2.2.2]オクチレン基、ピペリジン-1,4-ジイル基、ナフタレン-2,6-ジ

イル基、デカヒドロナフタレン-2,6-ジイル基又は 1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基を表し、これらの基中に存在する水素原子は-CN 又はハロゲンで置換されていても良く、

Z<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>、Z<sup>3</sup> 及び Z<sup>4</sup> はそれぞれ独立的に -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH=CH-, -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH(CH<sub>3</sub>)CH(CH<sub>3</sub>)-, -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-, -CF=CF-, -CH<sub>2</sub>O-, -OCH<sub>2</sub>-, -OCH(CH<sub>3</sub>)-, -CH(CH<sub>3</sub>)O-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O-, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -C≡C-, -CF<sub>2</sub>O-, -OCF<sub>2</sub>-, -COO-, -OCO-, -COS-, -SCO- 又は単結合を表し、A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup>、A<sup>4</sup>、Z<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>、Z<sup>3</sup> 及び Z<sup>4</sup> が各々複数存在する場合は、それらは同一でも良く異なっても良く、

a、b、c 及び d はそれぞれ独立的に 0 又は 1 を表し、

W<sup>1</sup> 及び W<sup>2</sup> はそれぞれ独立的にフッ素原子、塩素原子、-CF<sub>3</sub>、-CF<sub>2</sub>H、-OCF<sub>3</sub> 又は -OCF<sub>2</sub>H を表す。) で表される化合物。

4. 請求項 3 記載の化合物であって、一般式(1)において、R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> がそれぞれ独立的に炭素数 1 から 7 のアルキル基又は炭素数 2 から 7 のアルケニル基 (これらの基中に存在する 1 個の CH<sub>2</sub> 基は酸素原子により置換されても良い。)を表し、W<sup>1</sup> 及び W<sup>2</sup> がフッ素原子を表す。

5. 請求項 3 記載の化合物であって、一般式(1)において、A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup> 及び A<sup>4</sup> がそれぞれ独立的に、トランス-1,4-シクロヘキシレン基、1 個又は 2 個以上のフッ素原子に置換されても良い 1,4-フェニレン基又は 1,4-ビスクロ[2.2.2]オクチレン基を表す。

6. 請求項 3 記載の化合物であって、一般式(1)において、Z<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>、Z<sup>3</sup> 及び Z<sup>4</sup> がそれぞれ独立的に -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH=CH-, -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-, -CF=CF-, -CH<sub>2</sub>O-, -OCH<sub>2</sub>-, -C≡C-, -CF<sub>2</sub>O-, -OCF<sub>2</sub>- 又は単結合を表す。

7. 請求項 3 記載の化合物であって、一般式(1)において、a、b、c 及び d の合

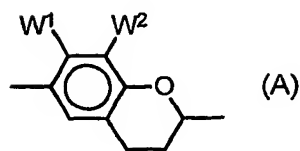
計が 1 又は 2 を表す。

8. 請求項 3 記載の化合物であって、一般式(1)において、 $R^1$  及び  $R^2$  がそれぞれ独立的に炭素数 1 から 7 のアルキル基又は炭素数 2 から 7 のアルケニル基（これらの基中に存在する 1 個の  $CH_2$  基は酸素原子により置換されても良い。）を表し、 $W^1$  及び  $W^2$  がフッ素原子—を表し、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$  及び  $A^4$  がそれぞれ独立的にトランス-1,4-シクロヘキシレン基、1 個又は 2 個以上のフッ素原子に置換されても良い 1,4-フェニレン基又は 1,4-ビスクロ[2.2.2]オクチレン基を表し、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$  及び  $Z^4$  がそれぞれ独立的に  $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$  又は単結合を表し、 $a$ 、 $b$ 、 $c$  及び  $d$  の合計が 1 又は 2 を表す。

9. 請求項 3 記載の化合物であって、一般式(1)において、 $R^1$  及び  $R^2$  がそれぞれ独立的に炭素数 1 から 7 のアルキル基、炭素数 2 から 7 のアルケニル基又は炭素数 1 から 7 のアルコキシ基を表し、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$  及び  $A^4$  がそれぞれ独立的にトランス-1,4-シクロヘキシレン基、1,4-フェニレン基、2-フルオロ-1,4-フェニレン基、3-フルオロ-1,4-フェニレン基又は 2,3-ジフルオロ-1,4-フェニレン基を表し、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$  及び  $Z^4$  がそれぞれ独立的に  $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$  又は単結合を表し、 $W^1$  及び  $W^2$  がフッ素原子を表し、 $a$ 、 $b$ 、 $c$  及び  $d$  の合計が 1 又は 2 を表す。

10. 請求項 9 記載の化合物であって、一般式(1)において、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$  及び  $A^4$  がそれぞれ独立的にトランス-1,4-シクロヘキシレン基又は 1,4-フェニレン基を表す。

11. 請求項 1 記載の液晶表示素子に使用することができる液晶化合物であって、一般式 (A)

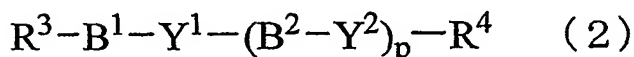


(式中、W<sup>1</sup> 及び W<sup>2</sup> はそれぞれ独立的にフッ素原子、塩素原子、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{OCF}_3$  又は  $-\text{OCF}_2\text{H}$  を表す。)で表される部分構造を有する。

1 2. 請求項 1 記載の液晶表示素子に使用することができる、請求項 1 1 記載の液晶化合物であって、一般式 (A)において W<sup>1</sup> 及び W<sup>2</sup> がフッ素原子を表す。

1 3. 請求項 1 1 記載の液晶化合物を少なくとも 1 種含む液晶組成物。

1 4. 一般式(2)



(式中、R<sup>3</sup> 及び R<sup>4</sup> はそれぞれ独立的に水素原子、炭素数 1 から 12 のアルキル基又は炭素数 2 から 12 のアルケニル基を表し、これらの基中に存在する 1 個の CH<sub>2</sub> 基又は隣接していない 2 個以上の CH<sub>2</sub> 基は酸素原子又は硫黄原子に置換されても良く、又、これらの基中に存在する 1 個又は 2 個以上の水素原子はフッ素原子又は塩素原子に置換されても良く、

B<sup>1</sup> 及び B<sup>2</sup> はそれぞれ独立的にトランス-1,4-シクロヘキシレン基(この基中に存在する 1 個の CH<sub>2</sub> 基又は隣接していない 2 個の CH<sub>2</sub> 基は酸素原子又は硫黄原子に置換されても良い。)、1,4-フェニレン基(この基中に存在する 1 個又は 2 個以上の CH 基は窒素原子に置換されても良い。)、1,4-シクロヘキセニレン基、1,4-ビスクロ[2.2.2]オクチレン基、ピペリジン-1,4-ジイル基、ナフタレン-2,6-ジイル基、デカヒドロナフタレン-2,6-ジイル基又は 1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基を表し、これらの基中に存在する水素原子は-CN 又はハロゲンで置換されていても良く、

Y<sup>1</sup> 及び Y<sup>2</sup> はそれぞれ独立的に  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、

—CH<sub>2</sub>O—、—OCH<sub>2</sub>—、—OCH(CH<sub>3</sub>)—、—CH(CH<sub>3</sub>)O—、—(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>—、  
—(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O—、—O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>—、—C≡C—、—CF<sub>2</sub>O—、—OCF<sub>2</sub>—、—COO—、  
—OCO—、—COS—、—SCO—又は単結合を表し、

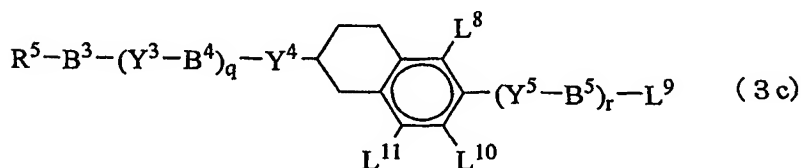
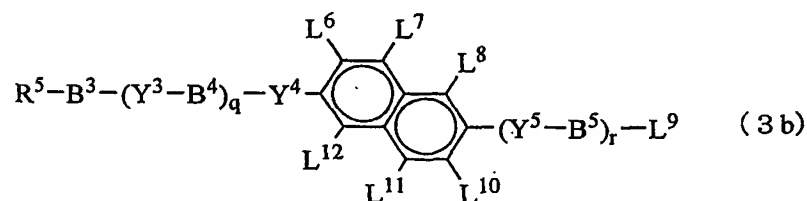
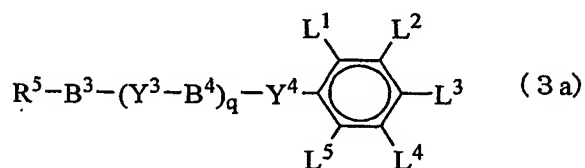
Y<sup>2</sup> 及び B<sup>2</sup> が各々複数存在する場合は、それらは同一でも良く異なっても良く、

p は 0、1 又は 2 を表す)で表される化合物。

15. 請求項 1 記載の液晶表示素子に使用することができる液晶組成物であって、請求項 14 記載の液晶化合物を少なくとも 1 種含有する。

16. 請求項 14 記載の液晶化合物を少なくとも 1 種含有する、請求項 13 記載の液晶組成物。

17. 請求項 13 記載の液晶組成物であって、一般式(3a)、一般式(3b)及び一般式(3c)からなる群



(式中、R<sup>5</sup> は水素原子、炭素数 1 から 12 のアルキル基又は炭素数 2 から 12 のアルケニル基を表し、これらの基中に存在する 1 個の CH<sub>2</sub> 基又は隣接していない 2 個以上の CH<sub>2</sub> 基は酸素原子又は硫黄原子に置換されても良く、又、これらの基中



に存在する 1 個又は 2 個以上の水素原子はフッ素原子又は塩素原子に置換されても良く、

B<sup>3</sup>、B<sup>4</sup> 及び B<sup>5</sup> はそれぞれ独立的にトランス-1,4-シクロヘキシレン基(この基中に存在する 1 個の CH<sub>2</sub> 基又は隣接していない 2 個の CH<sub>2</sub> 基は酸素原子又は硫黄原子に置換されても良い。)、1,4-フェニレン基(この基中に存在する 1 個又は 2 個以上の CH 基は窒素原子に置換されても良い。)、1,4-シクロヘキセニレン基、1,4-ビシクロ[2.2.2]オクチレン基、ピペリジン-1,4-ジイル基、ナフタレン-2,6-ジイル基、デカヒドロナフタレン-2,6-ジイル基又は 1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基を表し、これらの基中に存在する水素原子は-CN 又はハロゲンで置換されていても良く、

Y<sup>3</sup>、Y<sup>4</sup> 及び Y<sup>5</sup> はそれぞれ独立的に -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH=CH-,  
-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH(CH<sub>3</sub>)CH(CH<sub>3</sub>)-, -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-,  
-CF=CF-, -CH<sub>2</sub>O-, -OCH<sub>2</sub>-, -OCH(CH<sub>3</sub>)-, -CH(CH<sub>3</sub>)O-,  
-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O-, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -C≡C-, -CF<sub>2</sub>O-, -OCF<sub>2</sub>-,  
-COO-, -OCO-, -COS-, -SCO- 又は単結合を表し、

L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>、L<sup>4</sup>、L<sup>5</sup>、L<sup>6</sup>、L<sup>7</sup>、L<sup>8</sup>、L<sup>10</sup>、L<sup>11</sup> 及び L<sup>12</sup> はそれぞれ独立的に水素原子又はフッ素原子を表し、

q 及び r はそれぞれ独立的に 0、1 又は 2 を表すが、q 及び r の和は 2 以下であり、  
L<sup>3</sup> 及び L<sup>9</sup> はそれぞれ独立的に水素原子、フッ素原子、塩素原子、-CN、-CF<sub>3</sub>、  
-OCH<sub>2</sub>F、-OCHF<sub>2</sub>、-OCF<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> 又は R<sup>5</sup> と同じ意味を表す。)から  
選ばれる 1 種以上の化合物を含有する。

18. 請求項 13 記載の液晶組成物であって、請求項 11 に記載の液晶化合物の含有率が 2 から 30 質量%の範囲である。

19. 請求項 13 記載の液晶組成物であって、誘電率異方性値が -0.2 以下である。

20. 請求項 1 記載の液晶表示素子であって、駆動方式がアクティブマトリックス

ス方式である。

21. 請求項1記載の液晶表示素子であって、配向制御膜による液晶配向が基板面に対して垂直である。

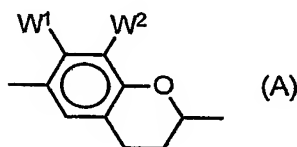
## 補正書の請求の範囲

JP2004/009397

補正書の請求の範囲 [2004年11月22日(22.11.04)国際事務局受理: 出願当初の請求の範囲2, 4-10, 13及び15-21は補正された; 出願当初の請求の範囲11, 12及び14は取り下げられた; 他の請求の範囲は変更なし。(6頁)]

1. 一对の基板に液晶組成物を挟持した構造を有し、少なくとも配向制御層、透明電極及び偏光板を備えた液晶表示素子において、前記の液晶組成物が少なくとも

5 も一種の、一般式 (A)

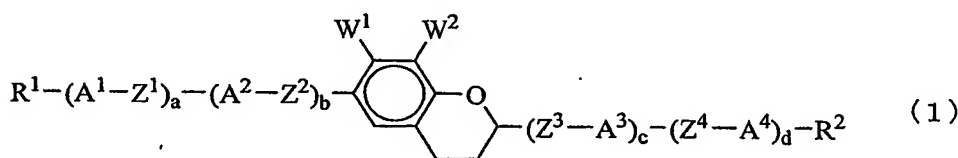


(式中、W<sup>1</sup>及びW<sup>2</sup>はそれぞれ独立的にフッ素原子、塩素原子、-CF<sub>3</sub>、-CF<sub>2</sub>H、-OCF<sub>3</sub>又は-OCF<sub>2</sub>Hを表す。)で表される部分構造を有する液晶化合物を含有し、液晶組成物の誘電率異方性が負であることを特徴とする液晶表示素子。

10

2. (補正後) 前記一般式 (A) において、W<sup>1</sup>及びW<sup>2</sup>がフッ素原子を表す請求項1記載の液晶表示素子。

3. 一般式(1)



15

(式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は各々独立的に水素原子、炭素数1から12のアルキル基又は炭素数2から12のアルケニル基を表し、これらの基中に存在する1個のCH<sub>2</sub>基又は隣接していない2個以上のCH<sub>2</sub>基は酸素原子又は硫黄原子に置換されても良く、又、これらの基中に存在する1個又は2個以上の水素原子はフッ素原子又は塩素原子に置換されても良く、

20

A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup>及びA<sup>4</sup>はそれぞれ独立的にトランス-1,4-シクロヘキシレン基(この基中に存在する1個のCH<sub>2</sub>基又は隣接していない2個のCH<sub>2</sub>基は酸素原子又は硫黄原子に置換されても良い。)、1,4-フェニレン基(この基中に存在する1個又は2個以上のCH基は窒素原子に置換されても良い。)、1,4-シクロヘキセニレン基、1,4-ビ

シクロ[2.2.2]オクチレン基、ピペリジン-1,4-ジイル基、ナフタレン-2,6-ジイル基、デカヒドロナフタレン-2,6-ジイル基又は1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基を表し、これらの基中に存在する水素原子は-CN又はハロゲンで置換されていても良く、

- 5  $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 及び $Z^4$ はそれぞれ独立的に $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{OCH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{COS}-$ 、 $-\text{SCO}-$ 又は単結合を表し、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$ 、 $A^4$ 、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 及び $Z^4$ が各々複数存在する場合は、それらは同一でも良く異なっても良く、
- a、b、c及びdはそれぞれ独立的に0又は1を表し、 $W^1$ 及び $W^2$ はそれぞれ独立的にフッ素原子、塩素原子、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{OCF}_3$ 又は $-\text{OCF}_2\text{H}$ を表す。)で表される化合物。

15

4. (補正後) 前記一般式(1)において、 $R^1$ 及び $R^2$ がそれぞれ独立的に炭素数1から7のアルキル基又は炭素数2から7のアルケニル基(これらの基中に存在する1個の $\text{CH}_2$ 基は酸素原子により置換されても良い。)を表し、 $W^1$ 及び $W^2$ がフッ素原子を表す請求項3記載の化合物。

20

5. (補正後) 前記一般式(1)において、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$ 及び $A^4$ がそれぞれ独立的に、トランス-1,4-シクロヘキシレン基、1個又は2個以上のフッ素原子に置換されても良い1,4-フェニレン基又は1,4-ビスシクロ[2.2.2]オクチレン基を表す請求項3記載の化合物。

25

6. (補正後) 前記一般式(1)において、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 及び $Z^4$ がそれぞれ独立的に $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 又は単結合を表す請求項3記載の化合物。

7. (補正後) 前記一般式(1)において、a、b、c及びdの合計が1又は2を表す請求項3記載の化合物。

8. (補正後) 前記一般式(1)において、 $R^1$ 及び $R^2$ がそれぞれ独立的に炭素数1から7のアルキル基又は炭素数2から7のアルケニル基(これらの基中に存在する1個の $CH_2$ 基は酸素原子により置換されても良い。)を表し、 $W^1$ 及び $W^2$ がフッ素原子を表し、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$ 及び $A^4$ がそれぞれ独立的にトランス-1,4-シクロヘキシレン基、1個又は2個以上のフッ素原子に置換されても良い1,4-フェニレン基又は1,4-ビスクロ[2.2.2]オクチレン基を表し、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 及び $Z^4$ がそれぞれ独立的に  
10  $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 又は単結合を表し、a、b、c及びdの合計が1又は2を表す請求項3記載の化合物。

9. (補正後) 前記一般式(1)において、 $R^1$ 及び $R^2$ がそれぞれ独立的に炭素数1から7のアルキル基、炭素数2から7のアルケニル基又は炭素数1から7のアルコキシ基を表し、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$ 及び $A^4$ がそれぞれ独立的にトランス-1,4-シクロヘキシレン基、1,4-フェニレン基、2-フルオロ-1,4-フェニレン基、3-フルオロ-1,4-フェニレン基又は2,3-ジフルオロ-1,4-フェニレン基を表し、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 及び $Z^4$ がそれぞれ独立的に  
15  $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 又は単結合を表し、 $W^1$ 及び $W^2$ がフッ素原子を表し、a、b、c及びdの合計が1又は2を表す請求項3記載の化合物。

10. (補正後) 前記一般式(1)において、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$ 及び $A^4$ がそれぞれ独立的にトランス-1,4-シクロヘキシレン基又は1,4-フェニレン基を表す請求項9記載の化合物。  
25

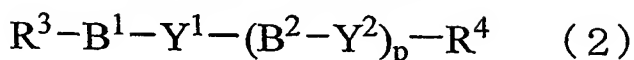
11. (削除)

12. (削除)

1 3. (補正後) 請求項 3 ～ 1 0 記載の液晶化合物を少なくとも 1 種含む液晶組成物。

5 1 4. (削除)

1 5. (補正後) 一般式(2)



(式中、 $R^3$  及び  $R^4$  はそれぞれ独立的に水素原子、炭素数 1 から 12 のアルキル基又は炭素数 2 から 12 のアルケニル基を表し、これらの基中に存在する 1 個の  $CH_2$  基又は隣接していない 2 個以上の  $CH_2$  基は酸素原子又は硫黄原子に置換されても良く、又、これらの基中に存在する 1 個又は 2 個以上の水素原子はフッ素原子又は塩素原子に置換されても良く、

$B^1$  及び  $B^2$  はそれぞれ独立的にトランス-1, 4-シクロヘキシレン基(この基中に存在する 1 個の  $CH_2$  基又は隣接していない 2 個の  $CH_2$  基は酸素原子又は硫黄原子に置換されても良い。)、1, 4-フェニレン基(この基中に存在する 1 個又は 2 個以上の  $CH$  基は窒素原子に置換されても良い。)、1, 4-シクロヘキセニレン基、1, 4-ビスクロ[2. 2]オクチレン基、ピペリジン-1, 4-ジイル基、ナフタレン-2, 6-ジイル基、デカヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基又は 1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基を表し、これらの基中に存在する水素原子は-CN 又はハロゲンで置換されていても良く、

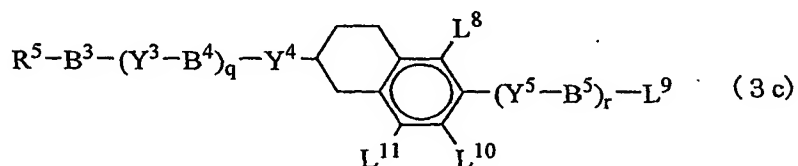
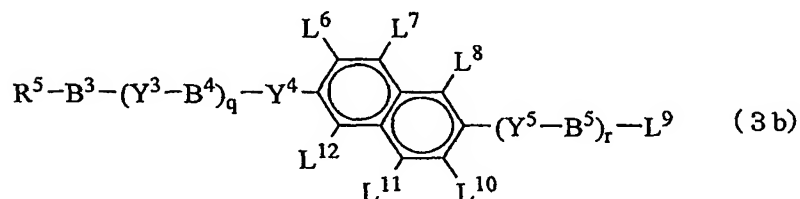
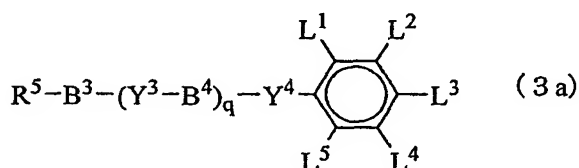
$Y^1$  及び  $Y^2$  はそれぞれ独立的に  $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-OCH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_3)O-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_3O-$ 、 $-O(CH_2)_3-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COS-$ 、 $-SCO-$  又は単結合を表し、

$Y^2$  及び  $B^2$  が各々複数存在する場合は、それらは同一でも良く異なっても良く、 $p$  は 0、1 又は 2 を表す)

で表される化合物を少なくとも 1 種含有する、請求項 1 3 記載の液晶組成物。

16. (補正後) 前記液晶組成物が、前記一般式(2)で表される請求項15記載の化合物を少なくとも1種含有する、請求項1記載の液晶表示素子。

5 17. (補正後) 一般式(3a)、一般式(3b)及び一般式(3c)からなる群



- (式中、 $R^5$ は水素原子、炭素数1から12のアルキル基又は炭素数2から12のアルケニル基を表し、これらの基中に存在する1個の $\text{CH}_2$ 基又は隣接していない2個以上の $\text{CH}_2$ 基は酸素原子又は硫黄原子に置換されても良く、又、これらの基中に存在する1個又は2個以上の水素原子はフッ素原子又は塩素原子に置換されても良く、
- 10  $B^3$ 、 $B^4$ 及び $B^5$ はそれぞれ独立的にトランス-1,4-シクロヘキシレン基(この基中に存在する1個の $\text{CH}_2$ 基又は隣接していない2個の $\text{CH}_2$ 基は酸素原子又は硫黄原子に置換されても良い。)、1,4-フェニレン基(この基中に存在する1個又は2個以上の $\text{CH}$ 基は窒素原子に置換されても良い。)、1,4-シクロヘキセニレン基、1,4-ビスク
- 15 ロ[2.2.2]オクチレン基、ピペリジン-1,4-ジイル基、ナフタレン-2,6-ジイル基、デカヒドロナフタレン-2,6-ジイル基又は1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基を表し、これらの基中に存在する水素原子は-CN又はハロゲンで置換されていても良く、
- $Y^3$ 、 $Y^4$ 及び $Y^5$ はそれぞれ独立的に $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、

$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、  
 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{OCH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 、  
 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、  
 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{COS}-$ 、 $-\text{SCO}-$ 又は単結合を表し、

- 5  $\text{L}^1$ 、 $\text{L}^2$ 、 $\text{L}^4$ 、 $\text{L}^5$ 、 $\text{L}^6$ 、 $\text{L}^7$ 、 $\text{L}^8$ 、 $\text{L}^{10}$ 、 $\text{L}^{11}$ 及び $\text{L}^{12}$ はそれぞれ独立的に水素原子又はフッ素原子を表し、  
 $q$ 及び $r$ はそれぞれ独立的に0、1又は2を表すが、 $q$ 及び $r$ の和は2以下であり、  
 $\text{L}^3$ 及び $\text{L}^9$ はそれぞれ独立的に水素原子、フッ素原子、塩素原子、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、  
 $-\text{OCH}_2\text{F}$ 、 $-\text{OCHF}_2$ 、 $-\text{OCF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_3$ 又は $\text{R}^5$ と同じ意味を表す。)
- 10 から選ばれる1種以上の化合物を含有する請求項13記載の液晶組成物。

18. (補正後) 請求項3～10に記載の液晶化合物の含有率が、2から30質量%の範囲である請求項13記載の液晶組成物。

- 15 19. (補正後) 誘電率異方性値が、-0.2以下である請求項13記載の液晶組成物。

20. (補正後) 駆動方式が、アクティブマトリックス方式である請求項1記載の液晶表示素子。

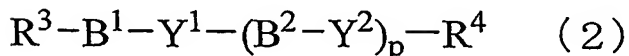
20

21. (補正後) 配向制御膜による液晶配向が、基板面に対して垂直である請求項1記載の液晶表示素子。



## 条約19条に基づく説明書

補正前の請求の範囲第14項には、一般式(2)



5 で表される化合物が記載されていた。

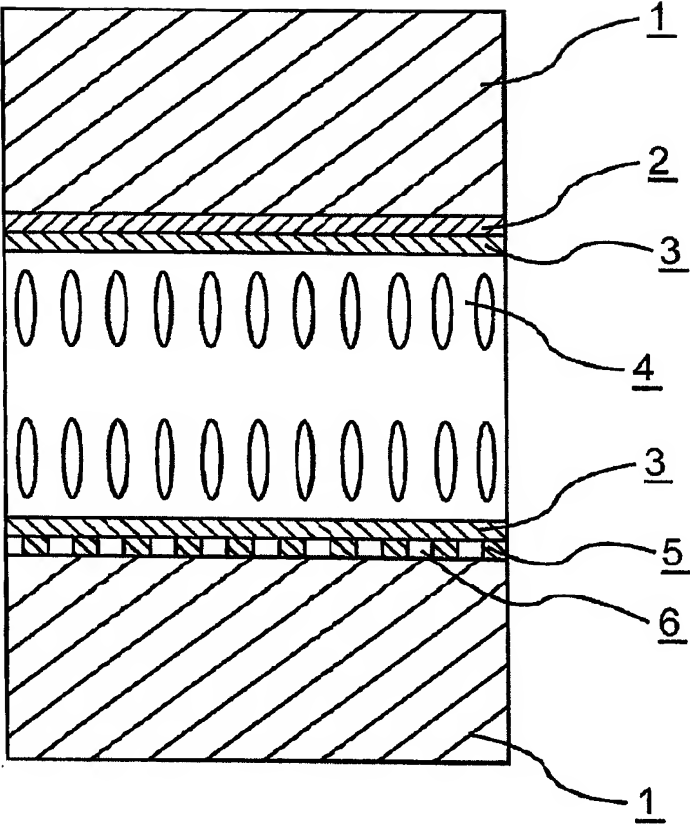
一方、国際調査報告で引用された文献1(JP2002-69449A)、文献2(JP2001-40355A)および文献3(JP2002-532613A)には、上記一般式(2)で表される化合物と類似する化合物が開示されている。

10 よって、PCT第19条(1)に基づく補正により、補正前の請求の範囲第14項を削除することとした。この補正に伴い、請求の範囲第15項については、上記一般式(2)で表される化合物を新たに規定し直すとともに、請求の範囲第16項を請求項1の従属項に補正した。また、補正前の請求の範囲第11項および第12項についても、削除することとした。この補正に伴い、請求の範囲第13項および第18項については、従属する請求項を新たに規定し直した。

さらに、請求の範囲第2項、第4～10項および第15～21項については、各項に記載された発明の分類をより明確に把握することができるよう、記載表現を改める補正を行った。なお、請求の範囲第2項、第4～10項および第15～21項の記載表現の変更は、発明自体の内容を変更するものではない。

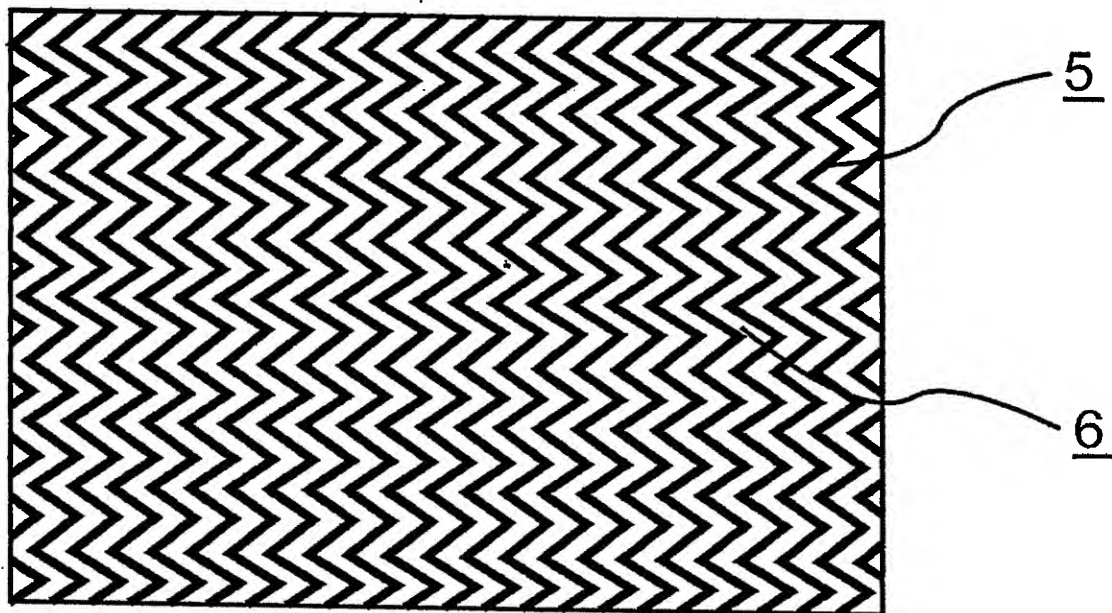
1/3

図1



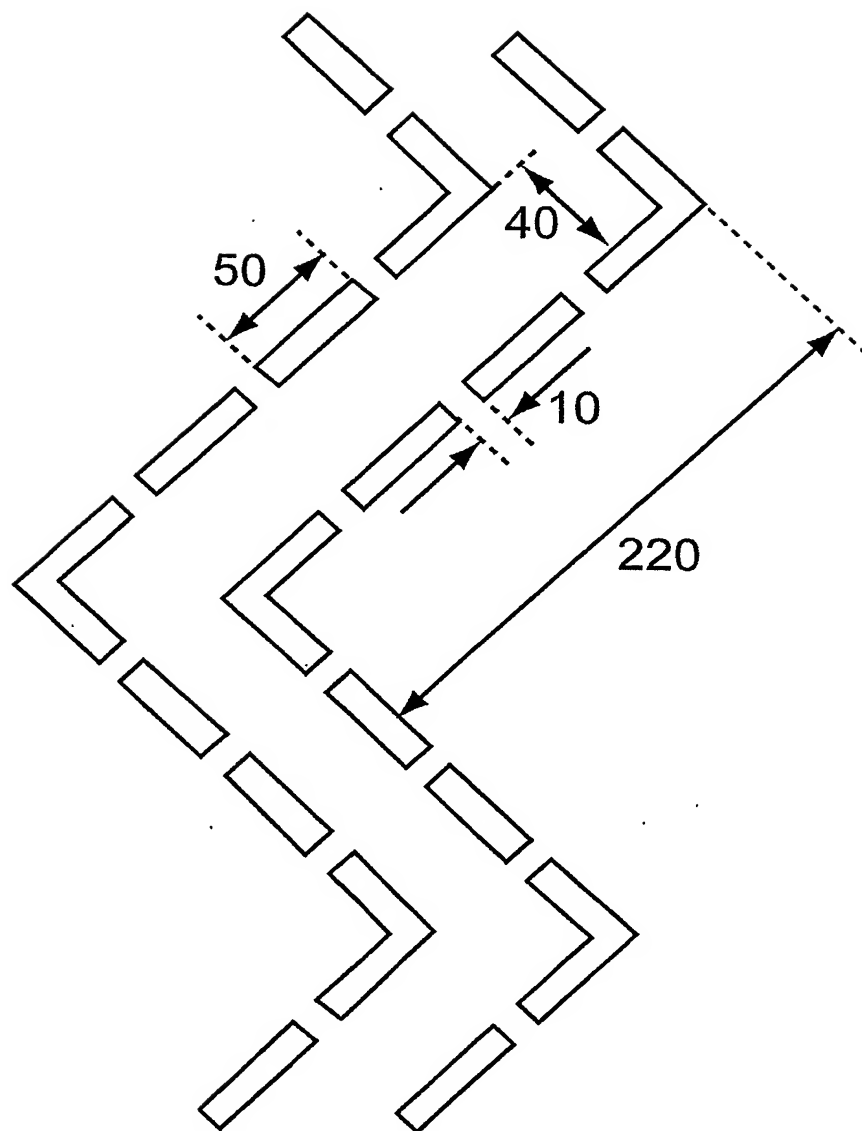
2/3

図2



3/3

図3



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009397

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C09K19/34, C07D311/58, G02F1/13, C07C13/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C09K19/00-19/60, C07D311/58, G02F1/13, C07C13/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2002-69449 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 08 March, 2002 (08.03.02), Claims 1, 3, 4 (Family: none)	14 1-13, 15-21
X A	JP 2001-40355 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 13 February, 2001 (13.02.01), Claims 1, 5, 9 (Family: none)	14 1-13, 15-21
X	JP 2002-532613 A (Clariant GmbH.), 02 October, 2002 (02.10.02), Claims & DE 19857352 A1 & WO 00/036054 A1 & EP 1147162 A1	14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
17 September, 2004 (17.09.04)

Date of mailing of the international search report  
12 October, 2004 (12.10.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C09K19/34, C07D311/58, G02F1/13, C07C13/28

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C09K19/00-19/60, C07D311/58, G02F1/13, C07C13/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)、REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2002-69449 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2002.03.08、請求項1、請求項3、請求項4 (ファミリーなし)	14 1-13, 15-21
X A	JP 2001-40355 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2001.02.13、請求項1、請求項5、請求項9 (ファミリーなし)	14 1-13, 15-21
X	JP 2002-532613 A (クラリアント ゲーエムペーハー) 2002.10.02 特許請求の範囲 &DE 19857352 A1 & WO 00/036 054 A1 & EP 1147162 A1	14

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.09.2004

国際調査報告の発送日

12.10.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

渡辺 陽子

4V

9279

電話番号 03-3581-1101 内線 3483